



- (21) 申請案號：111136710 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 28 日
- (51) Int. Cl. : *C08K5/1535 (2006.01)* *C08L101/00 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01) *G03F7/039 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*
- (30) 優先權：2021/09/30 美國 17/490,738
- (71) 申請人：美商羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)
美國
- (72) 發明人：劉聰 LIU, CONG (US)；朴鍾根 PARK, JONG KEUN (US)；卡麥隆詹姆士 F CAMERON, JAMES F. (US)；劉盛 LIU, SHENG (CN)；淺妻務 ASAZUMA, TSUTOMU (JP)；李明琦 LI, MINGQI (US)
- (74) 代理人：陳展俊
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 55 頁

(54) 名稱

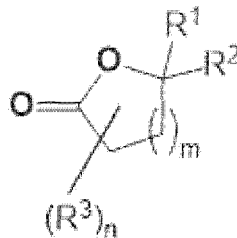
光阻劑組成物及圖案形成方法

(57) 摘要

一種光阻劑組成物，其包含聚合物、光酸產生劑、包含作為內酯環的成環原子的三級碳原子的添加劑和溶劑。

A photoresist composition comprising a polymer, a photoacid generator, an additive comprising a tertiary carbon atom as a ring-forming atom of a lactone ring, and a solvent.

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】 光阻劑組成物及圖案形成方法

【英文發明名稱】 PHOTORESIST COMPOSITIONS AND PATTERN
FORMATION METHODS

【中文】

一種光阻劑組成物，其包含聚合物、光酸產生劑、包含作為內酯環的成環原子的三級碳原子的添加劑和溶劑。

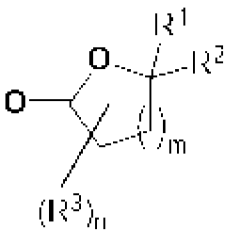
【英文】

A photoresist composition comprising a polymer, a photoacid generator, an additive comprising a tertiary carbon atom as a ring-forming atom of a lactone ring, and a solvent.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 光阻劑組成物及圖案形成方法

【英文發明名稱】 PHOTORESIST COMPOSITIONS AND PATTERN

FORMATION METHODS

【技術領域】

【0001】 本發明關於光阻劑組成物以及使用此類光阻劑組成物之圖案形成方法。本發明在半導體製造工業中在光刻應用中找到了特定可用性。

【先前技術】

【0002】 光阻劑材料係典型地用於將圖像轉移到佈置在半導體基底上的一個或多個下層，如金屬、半導體、或介電層上的光敏感組成物。為了增加半導體裝置的集成密度並且允許形成具有在奈米範圍內的尺寸的結構，已經並且繼續開發具有高解析度能力的光阻劑和光刻處理工具。

【0003】 藉由具有低生產成本的當前光刻技術通常不能實現臨界尺寸的進一步小型化。例如，NAND快閃記憶體製造商一直調查用於堆疊多層存儲單元的技術，以實現更大的存儲容量，同時仍維持每位元更低的製造成本。在保持低的製造成本的同時使臨界特徵小型化已經導致用於NAND應用的堆疊的3D結構的發展。此類3D NAND裝置比傳統2D平面NAND裝置更密集、更快速且更便宜。3D NAND架構包括垂直溝道和垂直閘極架構，且階梯式結構（稱為「階梯」）用於形成記憶體單元與位元線或字線之間的電連接。在構造3D NAND快閃記憶體時，製造商使用厚抗蝕劑增加梯級的數目，該厚抗蝕劑使用於階梯形成的多個

修整及蝕刻循環。在每一步驟中維持良好的特徵輪廓係具有挑戰性的，因為隨後的臨界尺寸（CD）上的修整-蝕刻變化將逐步地且跨越晶圓累積。

【0004】 使用厚KrF光阻劑的單掩模暴露以形成幾組梯級的「階梯」形成製程被認為係相對成本有效之方法。然而，在用於列印微米級特徵的KrF光刻中使用厚膜與獨特的技術挑戰相關。圖案化厚抗蝕劑膜需要在暴露波長下足夠的膜透明度以允許入射輻射到達膜的底部。此外，使3D NAND應用中使用的厚抗蝕劑膜經受多次抗蝕劑厚度修整和乾燥蝕刻循環。將厚抗蝕劑膜暴露於修整處理和蝕刻處理可能影響膜結構均勻性並且可能導致粗糙的膜表面的形成以及膜中的不希望的空隙的形成。合適的厚抗蝕劑膜應該能夠在每次膜厚度修整和蝕刻處理之後維持膜物理結構。

【0005】 因此，對可以適用於厚光阻劑的化學組成物存在持續需求，該化學組成物具有在暴露波長下的良好的透明度、在厚度修整和蝕刻之後的優異的特性保留、以及在基底-光阻劑介面處的改善的黏附力。

【發明內容】

【0006】 提供了一種光阻劑組成物，其包含聚合物、光酸產生劑、包含作為內酯環的成環原子的三級碳原子的添加劑和溶劑。

【0007】 還提供了一種用於形成圖案之方法，該方法包括將本發明之光阻劑組成物的層施加到基底上以提供光阻劑組成物層，將該光阻劑組成物層以圖案方式暴露於活化輻射以提供暴露的光阻劑組成物層，以及使該暴露的光阻劑組成物層顯影以提供該圖案。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0008】 現在將詳細參考示例性實施方式，其實例在本說明書中展示。就這一點而言，本示例性實施方式可以具有不同的形式並且不應該被解釋為限制於本文所示的描述。因此，下面僅藉由參考附圖來描述示例性實施方式，以解釋本說明書的多個方面。如本文使用的，術語「和/或」包括相關列出項中的一個或多個的任何和全部組合。當如「.....中的至少一個/種」的表述在元件列表之前時，其修飾整個元件列表並且不修飾列表中的單個元件。

【0009】 如本文使用的，術語「一個/種 (a/an)」和「該」不表示數量的限制，並且除非在本文中以其他方式指出或與上下文明顯矛盾，否則被解釋為包括單數和複數二者。除非另外明確指出，否則「或」意指「和/或」。與數量結合使用的修飾詞「約」包括所述值，並具有上下文所指定的含義（例如包括與特定數量的測量相關的誤差程度）。本文所揭露的全部範圍包括端點，並且該等端點彼此可獨立組合。後綴「(s)」旨在包括其修飾的術語的單數和複數二者，由此包括至少一個所述術語。「視需要的」或「視需要」意指隨後描述的事件或情況可能發生或可能不發生，並且該描述包括該事件發生的例子以及其沒有發生的例子。術語「第一」、「第二」和類似術語在本文不表示順序、數量、或重要性，而是用於將一個元件與另一個進行區分。當一個元件被稱為係「在」另一個元件「之上」時，它可以與該另一個元件直接接觸或插入元件可能存在於其間。相比之下，當一個元件被稱為係「直接在」另一個元件「之上」時，不存在插入

元件。應當理解，可以在各方面中以任何合適的方式來組合所描述的方面的組分、要素、限制和/或特徵。

【0010】 除非另有定義，否則本文使用的所有術語（包括技術和科學術語）均具有與本發明所屬領域普通技術人員所通常理解的相同含義。進一步將理解，術語（如常用詞典中定義的那些）應被解釋為具有與其在相關領域和本揭露的上下文中的含義一致的含義，並且除非本文明確如此定義，否則將不會被解釋為理想化或過於正式的意義。

【0011】 如本文使用的，「光化射線」或「輻射」意指例如汞燈的明線光譜，由準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X射線、粒子射線（如電子束和離子束）等。另外，在本發明中，「光」意指光化射線或輻射。

【0012】 氟化氬雷射器（KrF雷射器）係特殊類型的準分子雷射器，有時稱為激基錯合物雷射器。「準分子」係「激發二聚體」的縮寫，而「激基錯合物」係「激發錯合物」的縮寫。準分子雷射器使用稀有氣體（氬氣、氬氣或氬氣）和鹵素氣體（氟氣或氯氣）的混合物，它們在適當的電刺激和高壓條件下會在紫外線範圍中發射相干的受激輻射（雷射）。

【0013】 此外，除非另有說明，否則本說明書中的「曝光」不僅包括藉由汞燈的曝光、準分子雷射代表的遠紫外線、X射線、極紫外線（EUV光）等，而且還包括用粒子射線（如電子束和離子束）進行書寫（writing）。

【0014】 如本文使用的，術語「烴」係指具有至少一個碳原子和至少一個氫原子的有機化合物或基團；「烷基」係指直鏈或支鏈的飽和的烴基團，其具有指定的碳原子數並且具有為1的化合價；「伸烷基」係指具有為2的化合價的烷基；「羥烷基」係指被至少一個羥基（-OH）取代的烷基；「烷氧基」係指「烷基-O-」；「羧基」和「羧酸基團」係指具有式「-C(O)-OH」的基團；「環烷基」係指具有其中全部環成員係碳的一個或多個飽和環的單價基團；「伸環烷基」係指

具有為2的化合價的環烷基；「烯基」係指具有至少一個碳碳雙鍵的直鏈或支鏈的單價烴基團；「烯氧基」係指「烯基-O-」；「伸烯基」係指具有為2的化合價的烯基；「環烯基」係指具有至少三個碳原子、具有至少一個碳碳雙鍵的非芳香族環狀的二價烴基團；「炔基」係指具有至少一個碳碳三鍵的單價烴基團；術語「芳香族基團」係指滿足休克爾規則的並且在環中包括碳原子、並且視需要可包括一個或多個代替環中碳原子的選自N、O和S的雜原子的單環或多環環系統；「芳基」係指單價芳香族單環或多環環系統，其中每一個環成員皆為碳，並且可以包括具有稠合到至少一個環烷基或雜環烷基環上的芳香族環的基團；「伸芳基」係指具有為2的化合價的芳基；「烷基芳基」係指已被烷基取代的芳基；「芳基烷基」係指已被芳基取代的烷基；「芳氧基」係指「芳基-O-」；並且「芳硫基」係指「芳基-S-」。

【0015】 前綴「雜」意指該化合物或基團包括作為代替碳原子的雜原子的至少一個成員（例如，1、2、3、或4、或更多個雜原子），其中該雜原子各自獨立地是N、O、S、Si、或P；「含雜原子的基團」係指包括至少一個雜原子的取代基；「雜烷基」係指具有代替碳的至少一個雜原子的烷基；「雜環烷基」係指具有作為代替碳的環成員的至少一個雜原子的環烷基；「伸雜環烷基」係指具有為2的化合價的雜環烷基。

【0016】 術語「雜芳基」意指具有1-4個雜原子（如果係單環的話）、1-6個雜原子（如果係雙環的話）、或1-9個雜原子（如果係三環的話）的芳香族4-8員單環、8-12員雙環、或11-14員三環環系統，該等雜原子各自獨立地選自N、O、S、Si、或P（例如，如果係單環、雙環、或三環的話，則分別為碳原子和1-3、1-6、或1-9個N、O、或S的雜原子）。雜芳基的實例包括吡啶基、呋喃基（呋喃基（furyl）或呋喃基（furanyl））、咪唑基、苯并咪唑基、嘧啶基、噻吩基（thiophenyl）或噻吩基（thienyl）、喹啉基、吲哚基、噻唑基等。

【0017】術語「鹵素」意指氟（氟代）、氯（氯代）、溴（溴代）、或碘（碘代）的單價取代基。前綴「鹵代」意指包含代替氫原子的氟、氯、溴、或碘取代基中一個或多個的基團。可以存在鹵基（例如溴和氟）的組合或僅氟基團。例如，術語「鹵代烷基」係指被一個或多個鹵素取代的烷基。如本文使用的，「取代的C₁₋₈鹵代烷基」係指被至少一個鹵素取代的C₁₋₈烷基，並且進一步被一個或多個不是鹵素的其他取代基團取代。應當理解，用鹵素原子進行的基團的取代不應被認為係含雜原子的基團，因為鹵素原子不是替代碳原子。

【0018】「氟化的」應該理解為表示具有一個或多個併入基團中的氟原子。例如，當指示C₁₋₁₈氟代烷基時，該氟代烷基能包括一個或多個氟原子，例如單個氟原子、兩個氟原子（例如，1,1-二氟乙基）、三個氟原子（例如，2,2,2-三氟乙基）、或氟原子在碳的每個自由價上（例如，全氟化基團如，-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇或-C₄F₉）。「取代的氟代烷基」應該理解為意指進一步被另外的不含氟原子的取代基取代的氟代烷基。

【0019】適當時，除非另外明確提供，否則前述取代基團中的每一者可以是視需要取代的。術語「視需要取代的」係指係取代或未取代的。「取代的」意指化學結構的至少一個氫原子被另一個典型地為單價的末端取代基團取代，前提係不超過所指定的原子的正常價。當取代基係側氧基（即，O）時，則碳原子上的兩個孿位氫原子被末端側氧基基團替代。取代基或變數的組合係可允許的。在「取代的」位置上可存在的示例性基團包括但不限於硝基（-NO₂）、氰基（-CN）、羥基（-OH）、側氧基（O）、胺基（-NH₂）、單-或二-(C₁₋₆)烷基胺基、烷醯基（如C₂₋₆烷醯基如醯基）、甲醯基（-C(O)H）、羧酸或其鹼金屬或銨鹽；酯（包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和內酯）如C₂₋₆烷基酯（-C(O)O-烷基或-OC(O)-烷基）和C₇₋₁₃芳基酯（-C(O)O-芳基或-OC(O)-芳基）；醯胺基（-C(O)NR₂，其中R係氫或C₁₋₆烷基）、甲醯胺基（-CH₂C(O)NR₂，其中R係氫或C₁₋₆烷基）、鹵素、

巯基 (-SH)、C₁₋₆烷硫基 (-S-烷基)、硫氰基 (-SCN)、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₁₋₆鹵代烷基、C₁₋₉烷氧基、C₁₋₆鹵代烷氧基、C₃₋₁₂環烷基、C₅₋₁₈環烯基、C₂₋₁₈雜環烯基、具有至少一個芳香族環的C₆₋₁₂芳基（例如，苯基、聯苯基、萘基等，每個環係取代或未取代的芳香族的）、具有1至3個單獨或稠合環以及6至18個環碳原子的C₇₋₁₉芳基烷基、具有1至3個單獨或稠合環以及6至18個環碳原子的芳基烷氧基、C₇₋₁₂烷基芳基、C₃₋₁₂雜環烷基、C₃₋₁₂雜芳基、C₁₋₆烷基磺醯基 (-S(O)₂-烷基)、C₆₋₁₂芳基磺醯基 (-S(O)₂-芳基)、或甲苯磺醯基 (CH₃C₆H₄SO₂-)。當基團係取代的時，指示的碳原子數係基團中的碳原子的總數，不包括任何取代基的那些。例如，基團-CH₂CH₂CN係氰基取代的C₂烷基。

【0020】 如本文使用的，「酸不穩定基團」係指以下基團，其中藉由酸的催化作用（視需要並且典型地與熱處理一起）使鍵斷裂，導致形成極性基團（如羧酸或醇基，在聚合物上形成）以及視需要並且典型地與聚合物斷開的連接到斷裂的鍵的部分。在其他系統中，非聚合的化合物可以包括酸不穩定基團，其可以藉由酸的催化作用裂解，導致在該非聚合的化合物的裂解部分上形成極性基團，如羧酸或醇基團。此種酸典型地是在暴露後烘烤期間發生鍵裂解情況下的光生酸（PEB）；然而，實施方式不限於此，並且例如，此種酸可以是熱產生的。合適的酸不穩定基團包括，例如：三級烷基酯基團、二級或三級芳基酯基團、具有烷基和芳基的組合的二級或三級酯基團、三級烷氧基基團、縮醛基團或縮酮基團。酸不穩定基團通常在本領域中也稱為「酸可裂解基團」、「酸可裂解保護基團」、「酸不穩定保護基團」、「酸脫離基」、「可酸分解基團」以及「酸敏感基團」。

【0021】 如本文使用的，當未另外提供定義時，「二價連接基團」係指包括-O-、-S-、-Te-、-Se-、-C(O)-、-N(R^a)-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(S)-、-C(Te)-、-C(Se)-、取代或未取代的C₁₋₃₀伸烷基、取代或未取代的C₃₋₃₀伸環烷基、取代或未取代的C₃₋

C_{30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基、或其組合中的一個或多個的二價基團，其中 R^a 係氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-30} 雜芳基。典型地，二價連接基團包括-O-、-S-、-C(O)-、-N(R^a)-、-S(O)-、-S(O)₂-、取代或未取代的 C_{1-30} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基、或其組合中的一個或多個，其中 R^a 係氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-30} 雜芳基。更典型地，二價連接基團包括-O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N(R^a)-、-C(O)N(R^a)-、取代或未取代的 C_{1-10} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-10} 伸芳基、取代或未取代的 C_{3-10} 伸雜芳基、或其組合中的一個或多個，其中 R^a 係氫、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{1-10} 雜烷基、取代或未取代的 C_{6-10} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-10} 雜芳基。

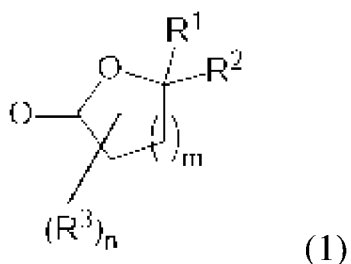
【0022】 衍生自光阻劑組成物的厚膜（「厚膜光阻劑」）可用作用於產生表面特徵的刻蝕掩模，如用於3D NAND電子裝置製造的階梯構造圖案。用於製備3D NAND電子裝置的圖案化方法典型地需要具有5微米或更大的厚度的厚光阻劑膜，以用於248 nm輻射。隨著光阻劑膜厚度的增加，光阻劑的感光速度不足，可能是由於248 nm處的透光率降低。此外，較大的膜厚度導致光阻劑膜在光阻劑-基底介面處對基底的黏附性較差，這可能是由增加的膜應力引起的。

【0023】 本發明關於光阻劑組成物，其包括聚合物；光酸產生劑（PAG）、包含作為內酯環的成環原子的三級碳原子的添加劑、溶劑，並且可以含有另外的視需要的組分。諸位發明人已經發現，本發明之特定光阻劑組成物可以用於製備具有改進的光刻特性，例如提高的感光速度、在光阻劑-基底介面上的改善的黏附性以及減少的從基底表面的分層。

【0024】 包含作為內酯環的成環原子的三級碳原子的內酯環可以在強酸催化劑的存在下，例如由熱或光產生酸進行開環反應，以形成烯基羧酸。與沒有經歷開環反應的添加劑相比，所得鏈烯基羧酸在鹼性顯影劑中具有增加的溶解度。增加的溶解度可以增加厚膜的溶解速率，該等厚膜衍生自鹼性顯影劑中的本發明之光阻劑組成物，這產生更快的感光速度。

【0025】 不希望受理論束縛，添加劑可以在本發明之光阻劑組成物中起增塑劑的作用。因為由本發明之光阻劑組成物獲得的厚膜包含增塑劑，所以隨後產生的酸（例如，光酸）可以在膜內更快地擴散，這增加了感光速度。此外，當添加劑增塑衍生自本發明之光阻劑組成物的膜時，所得厚膜具有較低的應力，這減少了膜分層的量。

【0026】 本發明之光阻劑組成物的添加劑可以是由式 (1) 表示的化合物：



其中m可以是1至5、典型地1至3、較佳的是1或2的整數。

【0027】 在式 (1) 中， R^1 和 R^2 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。取代或未取代的 C_{1-20} 烷基和取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基各自可以是直鏈或支鏈的。取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基和取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基各自可以是單環或多環的。在一些方面， R^1 和 R^2 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-6} 烷基、較佳的是取代或未取代的 C_{1-3} 烷基、並且更較佳的是未取代的 C_{1-3} 烷基、典型地甲基。 R^1 和 R^2 中的每個視需要可以進一步包括作

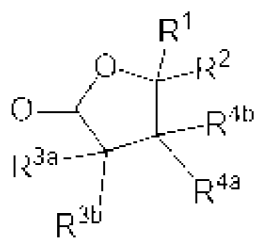
為其結構的一部分的選自-O-、-C(O)-、-S-、-S(O)₂-、和-N(R^{1a})-的一個或多個基團，其中R^{1a}係氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基。

【0028】 在式 (1) 中，每個R³獨立地可以是取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₁₋₂₀雜烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基。取代或未取代的C₁₋₂₀烷基和取代或未取代的C₁₋₂₀雜烷基可以是直鏈或支鏈的。取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基可以是單環或多環的。每個R³視需要可以進一步包括作為其結構的一部分的選自-O-、-C(O)-、-S-、-S(O)₂-、和-N(R^{2a})-的一個或多個基團，其中R^{2a}係氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基。在一些方面，每個R³獨立地可以是取代或未取代的C₁₋₆烷基、較佳的是取代或未取代的C₁₋₃烷基、並且更較佳的是未取代的C₁₋₃烷基、典型地甲基。

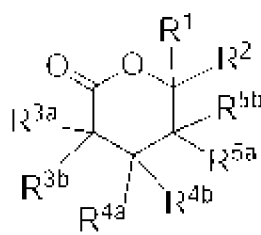
【0029】 在式 (1) 中，R¹、R²或R³中的任何兩個一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環。在一些方面，當n為2或更大時，任何兩個基團R³一起視需要可以藉由二價連接基團形成環。

【0030】 在式 (1) 中，n係0至2(m+1)的整數。例如，n可以是0至12、典型地0至6、較佳的是0或4的整數。應當理解，當基團R³不存在於式 (1) 中內酯環的給定位置時，存在氫原子。

【0031】 在一些方面，添加劑可以是由式 (1a) 或 (1b) 中的一個或多個表示的化合物：



(1a)



(1b)

【0032】 在式 (1a) 和 (1b) 中， R^1 和 R^2 與式 (1) 中所定義的相同。

【0033】 在式 (1a) 中， R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 和 R^{4b} 各自獨立地可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。在一些方面， R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 和 R^{4b} 中的至少一種不是氫。在實施方式中， R^{4a} 和 R^{4b} 中的一個或多個係取代或未取代的 C_{1-20} 烷基（並且取代的 C_{1-20} 烷基被-O-、-C(O)-、-N(R^{1c})-、-S-、-S(O)₂-中的一個或多個取代），取代或未取代的 C_{3-30} 伸環烷基，取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜環烷基，取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基，取代或未取代的二價 C_{7-30} 芳烷基，取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基，或取代或未取代的二價 C_{4-30} 雜芳基烷基，其中 R^{1c} 係氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。

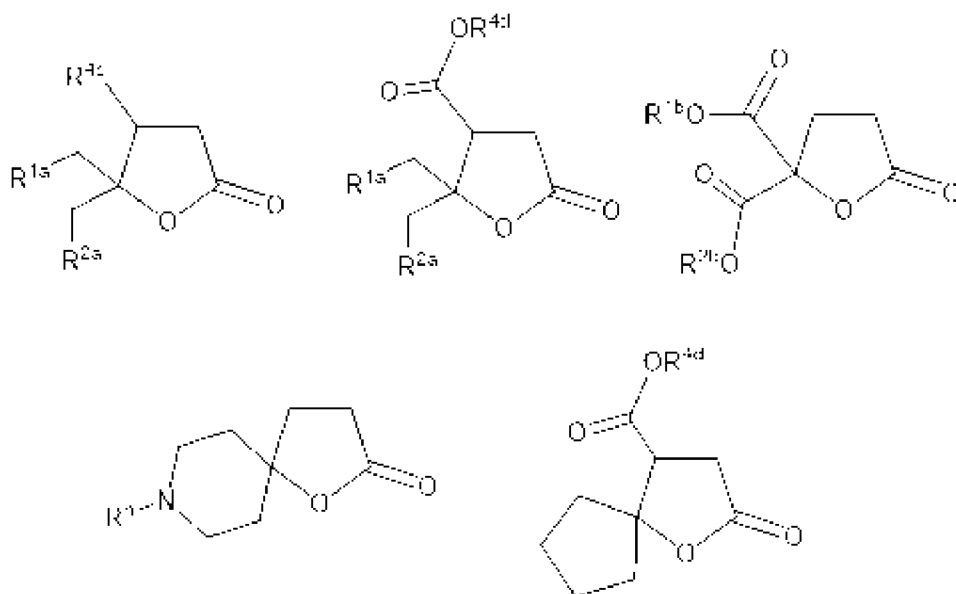
【0034】 在式 (1a) 中， R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 和/或 R^{4b} 中的任何兩個或更多個一起視需要可以藉由單鍵或二價連接基團形成環基，其中該環基為單環、非稠合多環、或稠合多環。

【0035】 在式 (1b) 中， R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 和 R^{5b} 各自獨立地可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。在一些方面， R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 和 R^{5b} 中的至少一個不是氫。在其他方面， R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 和 R^{5b} 中的至少一個不是氫。在實施方式中， R^{5a} 和 R^{5b} 中的一個或多個係取代或未取代的 C_{1-20} 烷基（並且取代的 C_{1-20} 烷基被-O-、

-C(O)-、-N(R^{1d})-、-S-、-S(O)₂-中的一個或多個取代)，取代或未取代的C₃₋₃₀仲環烷基，取代或未取代的C₃₋₃₀仲雜環烷基，取代或未取代的C₆₋₃₀仲芳基，取代或未取代的二價C₇₋₃₀芳烷基，取代或未取代的C₃₋₃₀仲雜芳基，或取代或未取代的二價C₃₋₃₀雜芳基烷基，其中R^{1d}係氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基。

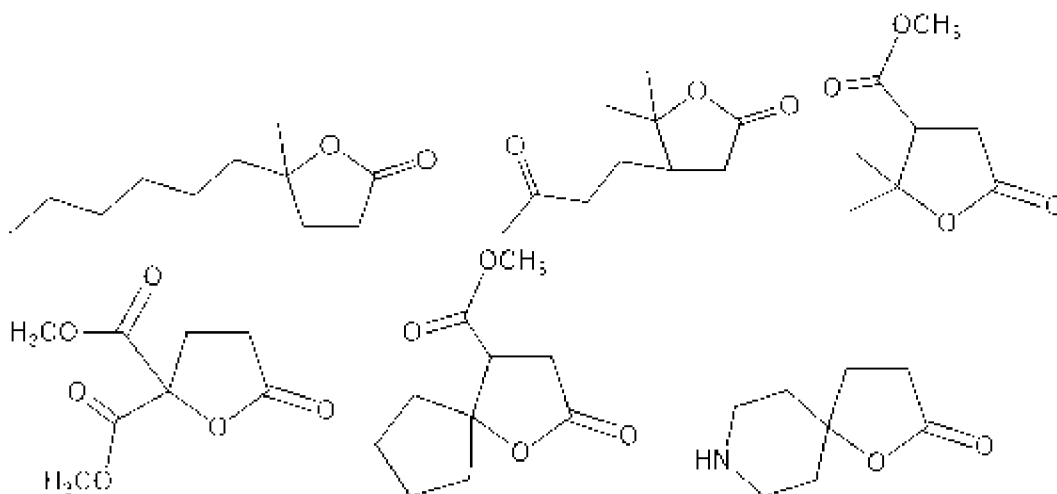
【0036】在式(1b)中，R^{3a}、R^{3b}、R^{4a}、R^{4b}、R^{5a}和/或R^{5b}中的任何兩個或更多個一起視需要可以藉由單鍵或二價連接基團形成環基，其中該環基為單環、非稠合多環、或稠合多環的。

【0037】示例性添加劑包括下式的那些：



其中R^{4a}如式(1a)中所定義，並且R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R^{4c}、R^{4d}和Rⁿ各自獨立地是氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₁₋₂₀雜烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基。R^{3aa}、R^{3bb}和/或R^{4a}中的任何兩個或更多個一起視需要可以藉由單鍵或二價連接基團形成環基，其中該環基為單環、非稠合多環、或稠合多環。R^{3aa}、R^{3bb}和/或R^{4aa}中的任何兩個或更多個一起視需要可以藉由單鍵或二價連接基團形成環基，其中該環基為單環、非稠合多環、或稠合多環的。

【0038】特別有用的添加劑可以包括但不限於以下化合物中的一種或多種：



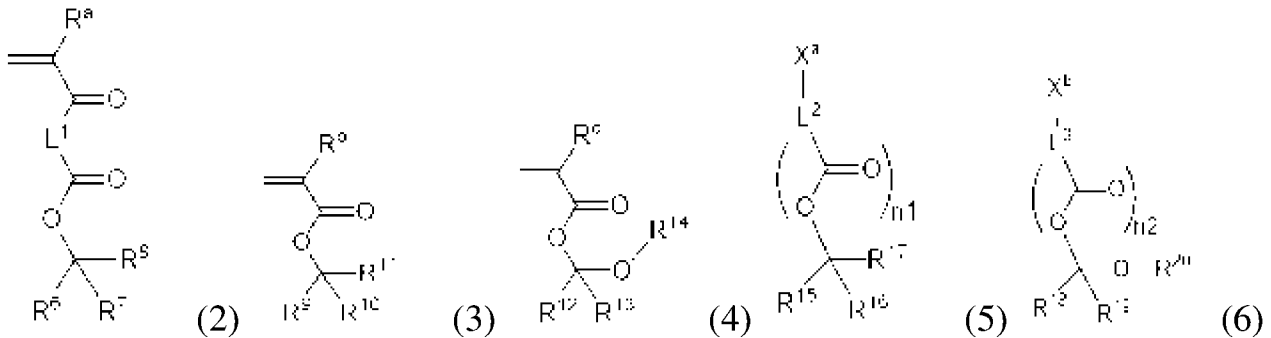
【0039】在一些方面，添加劑可以具有大於或等於200°C的沸點，例如當在環境壓力或大氣壓下測量時。如本文使用的，「環境壓力」為約1個大氣壓。例如，添加劑在環境壓力下可具有200°C至260°C的沸點。

【0040】添加劑典型地以基於光阻劑組成物的總固體1至40 wt%、典型地5至35 wt%、並且更典型地10至30 wt%的量存在於光阻劑組成物中。將理解，「總固體」包括聚合物、PAG、添加劑和其他非溶劑組分。

【0041】本發明之添加劑可以使用本領域的任何方法製備，或者可以是可商購的。例如，添加劑可以藉由化學改性可商購的內酯化合物以包括一個或多個官能基來製備。例如，可商購的內酯包括但不限於四氫-2,2,-二甲基-5-側氧基-3-呋喃甲酸（芸香酸）、2-羧基四氫-5-側氧基-2-呋喃乙酸、2-側氧基-1-氧雜螺[4,4]壬烷-4-甲酸、5-己基二氫-5-甲基-2(3H)-呋喃酮、4-羥基-4-甲基-3-(3-側氧基丁基)-戊酸 γ 內酯、樟腦酸或1-氧雜-8-氮雜螺(4.5)癸烷-2-酮。

【0042】光阻劑組成物包括聚合物。在一些方面，聚合物可以包括包含酸不穩定基團的重複單元，該酸不穩定基團可以在暴光後烘烤條件下被光生酸裂

解。光阻劑組成物的聚合物可以包括衍生自由式 (2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 中的一個或多個表示的單體的酸不穩定的重複單元：



【0043】 在式 (2)、(3) 和 (4) 中， R^a 、 R^b 和 R^c 各自獨立地可以是氫、氟、氫基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。較佳的是， R^a 、 R^b 和 R^c 各自獨立地可以是氫、氟、或取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，典型地甲基。

【0044】 在式 (2) 中， L^1 係二價連接基團。例如， L^1 可以包括 1 至 10 個碳原子和至少一個雜原子。在典型的實例中， L^1 可以是 $-OCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、或 $N(R^{2a})-$ ，其中 R^{2a} 係氫或 C_{1-6} 烷基。

【0045】 在式 (2) 和 (3) 中， R^6 至 R^{11} 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烯基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基，其前提係 R^6 至 R^8 中不超過一個可以是氫並且 R^9 至 R^{11} 中不超過一個可以是氫，並且其前提係如果 R^6 至 R^8 中之一係氫，則 R^6 至 R^8 中的其他中的至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基，並且如果 R^9 至 R^{11} 中之一係氫，則 R^9 至 R^{11} 中的其他中的至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。較佳的是， R^6 至 R^{11} 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-6} 烷基或取代或未取代的 C_{3-10} 環烷基。 R^6 至 R^{11} 中的每個可以視需要進一步包含作為其結構的一部分的二價連接基團。

【0046】 例如， R^6 至 R^{11} 中的任一個或多個可以獨立地是具有式- $CH_2C(O)CH_{(3-n)}Y_n$ 或- $CH_2C(O)OCH_{(3-n)}Y_n$ 的基團，其中每個 Y 獨立地是取代或未取代的 C_{3-10} 雜環烷基，並且 n 係1或2。例如，每個 Y 可以獨立地是取代或未取代的包括式- $O(C^{a1})(C^{a2})O$ -的基團的 C_{3-10} 雜環烷基，其中 C^{a1} 和 C^{a2} 各自獨立地是氫或取代或未取代的烷基，並且其中 C^{a1} 和 C^{a2} 一起視需要形成環。

【0047】 在式 (2) 中， R^6 至 R^8 中的任何兩個一起視需要可以形成環，該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，並且其中該環可以是取代或未取代的。

【0048】 在式 (3) 中， R^9 至 R^{11} 中的任何兩個一起視需要可以形成環，該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

【0049】 在式 (4) 和 (6) 中， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自獨立地可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基；並且 R^{14} 和 R^{20} 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。較佳的是， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自獨立地可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 和 R^{19} 中的每個可以視需要進一步包含作為其結構的一部分的二價連接基團。

【0050】 在式 (4) 中， R^{12} 至 R^{14} 中的任何兩個一起視需要可以形成環，其中該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

【0051】 在式 (5) 中， R^{15} 至 R^{17} 各自獨立地可以是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代

的C₆₋₂₀芳基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基，其前提係R¹⁵至R¹⁷中不超過一個可以是氫，並且其前提係如果R¹⁵至R¹⁷之一係氫，則R¹⁵至R¹⁷中的其他至少一個係取代或未取代的C₆₋₂₀芳基或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基。R¹⁵至R¹⁷中的每個可以視需要進一步包含作為其結構的一部分的二價連接基團。

【0052】 例如，R¹⁵至R¹⁷中的任一個或多個可以獨立地是具有式-CH₂C(O)CH_(3-n)Y_n或-CH₂C(O)OCH_(3-n)Y_n的基團，其中每個Y獨立地是取代或未取代的C₃₋₁₀雜環烷基，並且n係1或2。例如，每個Y可以獨立地是取代或未取代的包括式-O(C^{a1})(C^{a2})O-的基團的C₃₋₁₀雜環烷基，其中C^{a1}和C^{a2}各自獨立地是氫或取代或未取代的烷基，並且其中C^{a1}和C^{a2}一起視需要形成環。

【0053】 在式(5)中，R¹⁵至R¹⁷中的任何兩個一起視需要形成環，其中該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

【0054】 在式(5)和(6)中，X^a和X^b各自獨立地是選自乙烯基和降莖基的可聚合基團。

【0055】 在式(5)和(6)中，L²和L³各自獨立地是單鍵或二價連接基團，其前提係當X^a係乙烯基時，L²不是單鍵，並且當X^b係乙烯基時，L³不是單鍵。較佳的是，L²和L³各自獨立地是取代或未取代的C₆₋₃₀伸芳基或取代或未取代的C₆₋₃₀伸環烷基。在式(5)和(6)中，n₁係0或1，並且n₂係0或1。應當理解，當n₁係0時，L²基團直接連接至氧原子。應當理解，當n₂係0時，L³基團直接連接至氧原子。

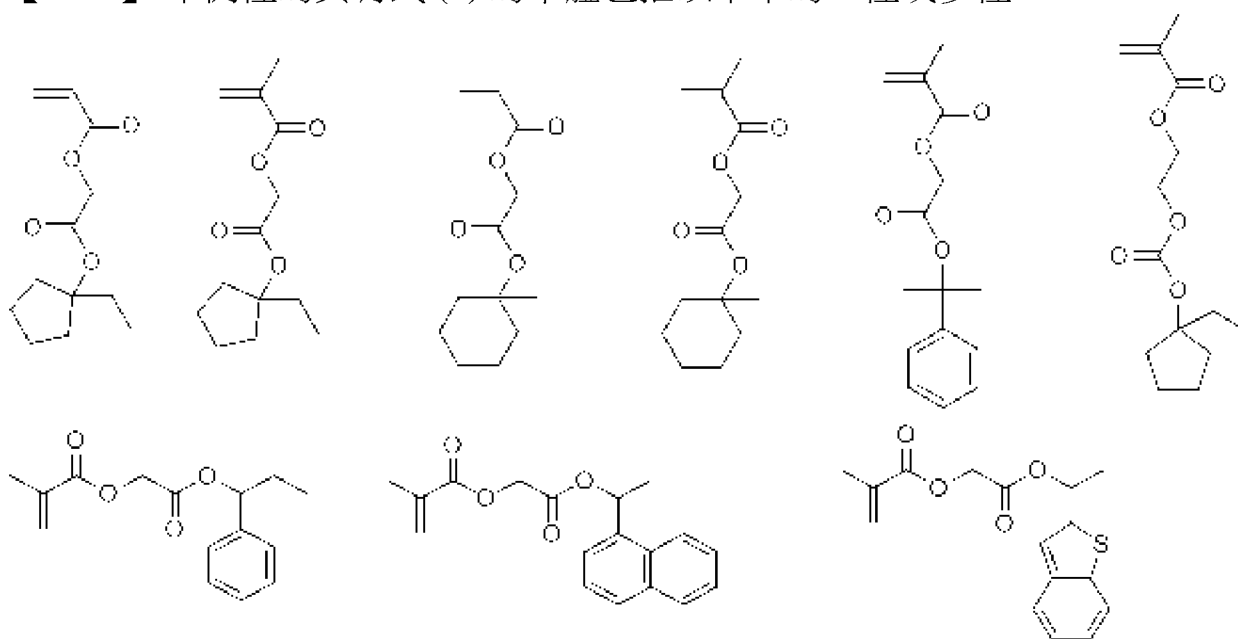
【0056】 在式(6)中，R¹⁸至R²⁰中的任何兩個一起視需要可以形成環，該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

【0057】 在一些方面，R⁶至R²⁰中的每個視需要可以包括作為其結構的一部分的選自-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S-、-S(O)₂-、和N(R¹)-S(O)₂-的一個或多個二價

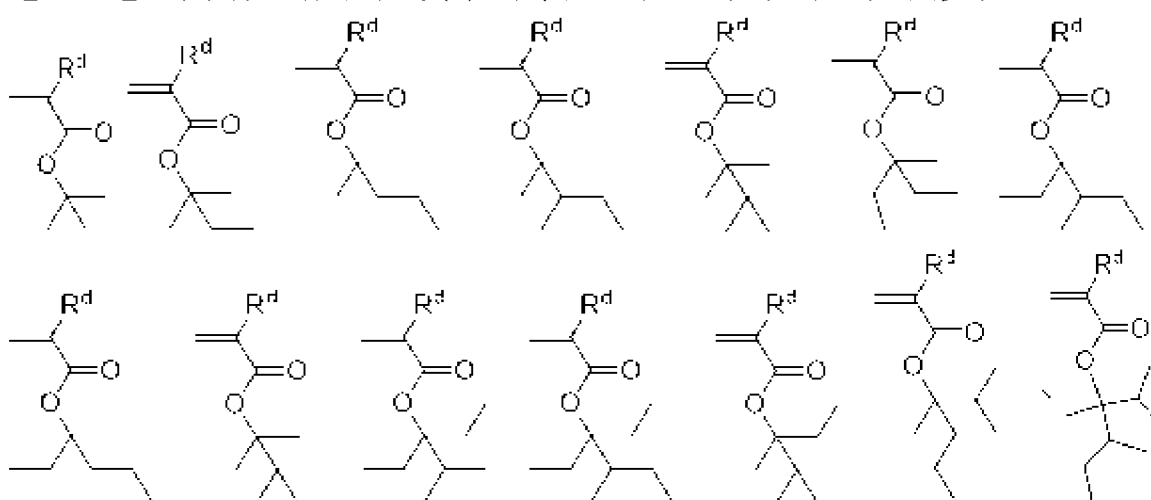
連接基團，其中R'可以是氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基。

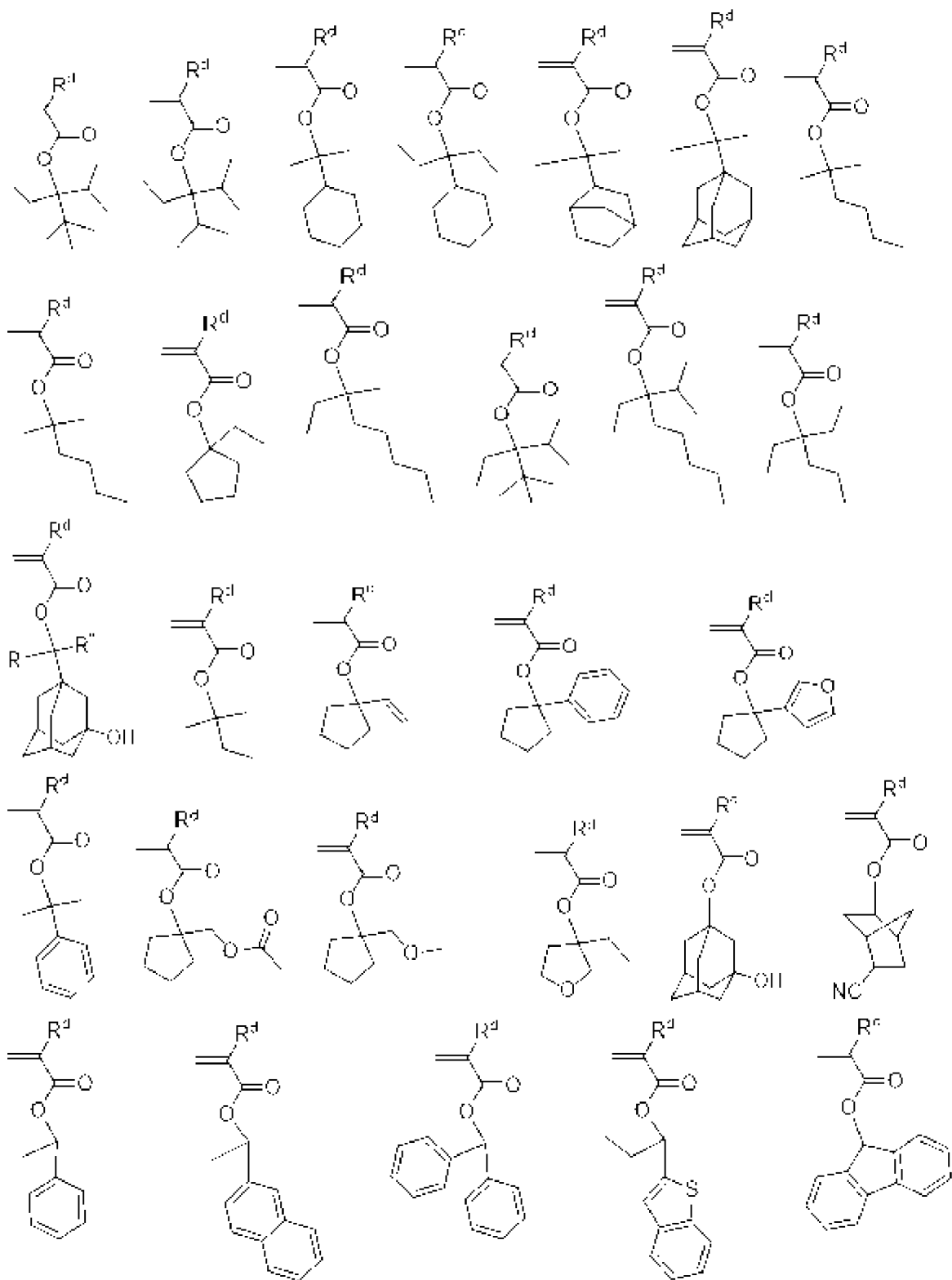
【0058】 在一些方面，在包含酸不穩定基團的重複單元中，該酸不穩定基團可以是三級烷基酯。例如，包含三級烷基酯基團的重複單元可以衍生自具有式(2)、(3)、或(5)的一種或多種單體，其中R⁶至R¹¹均不是氫，並且n1係1。

【0059】 示例性的具有式(2)的單體包括以下中的一種或多種：



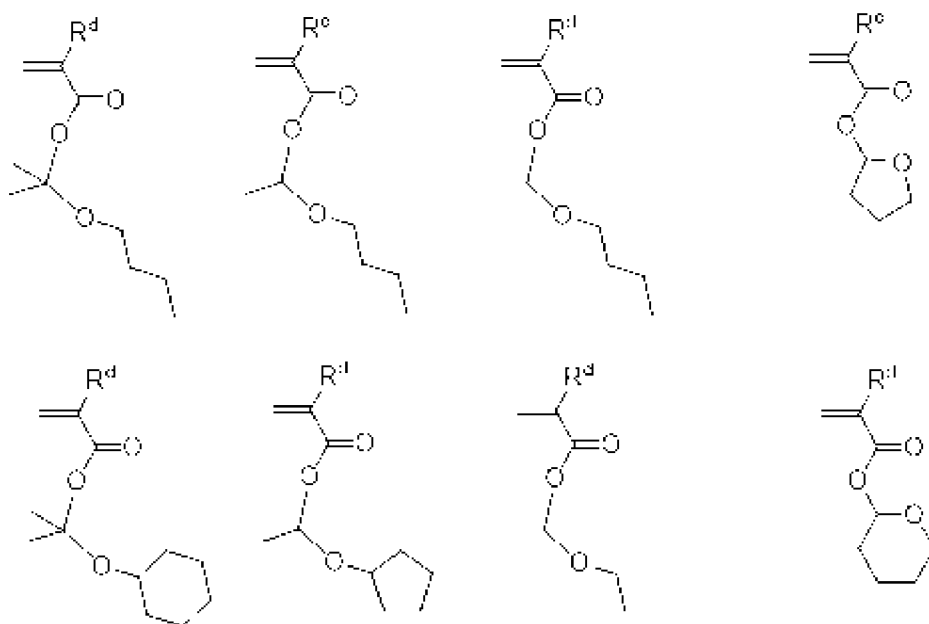
【0060】 示例性的具有式(3)的單體包括以下中的一種或多種：





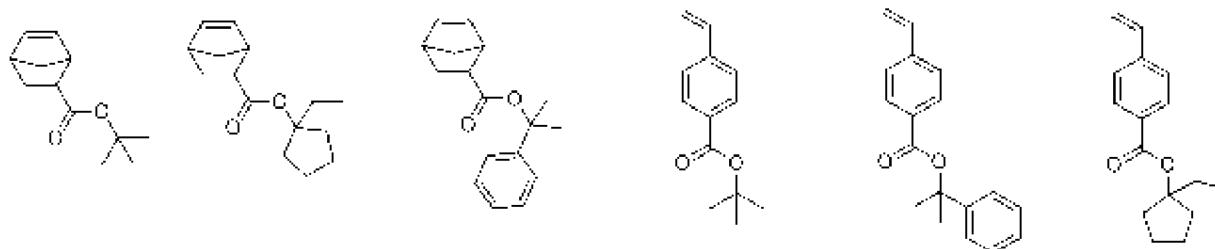
其中 R^d 係如本文對於式(3)中的 R^b 所定義的；並且 R' 和 R'' 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烯基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。

【0061】 示例性的具有式 (4) 的單體包括以下中的一種或多種：

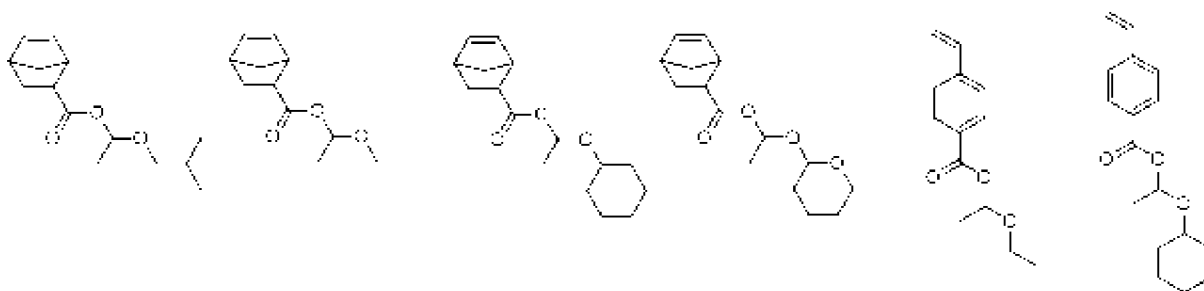


其中 R^d 係如以上定義的 R^e 。

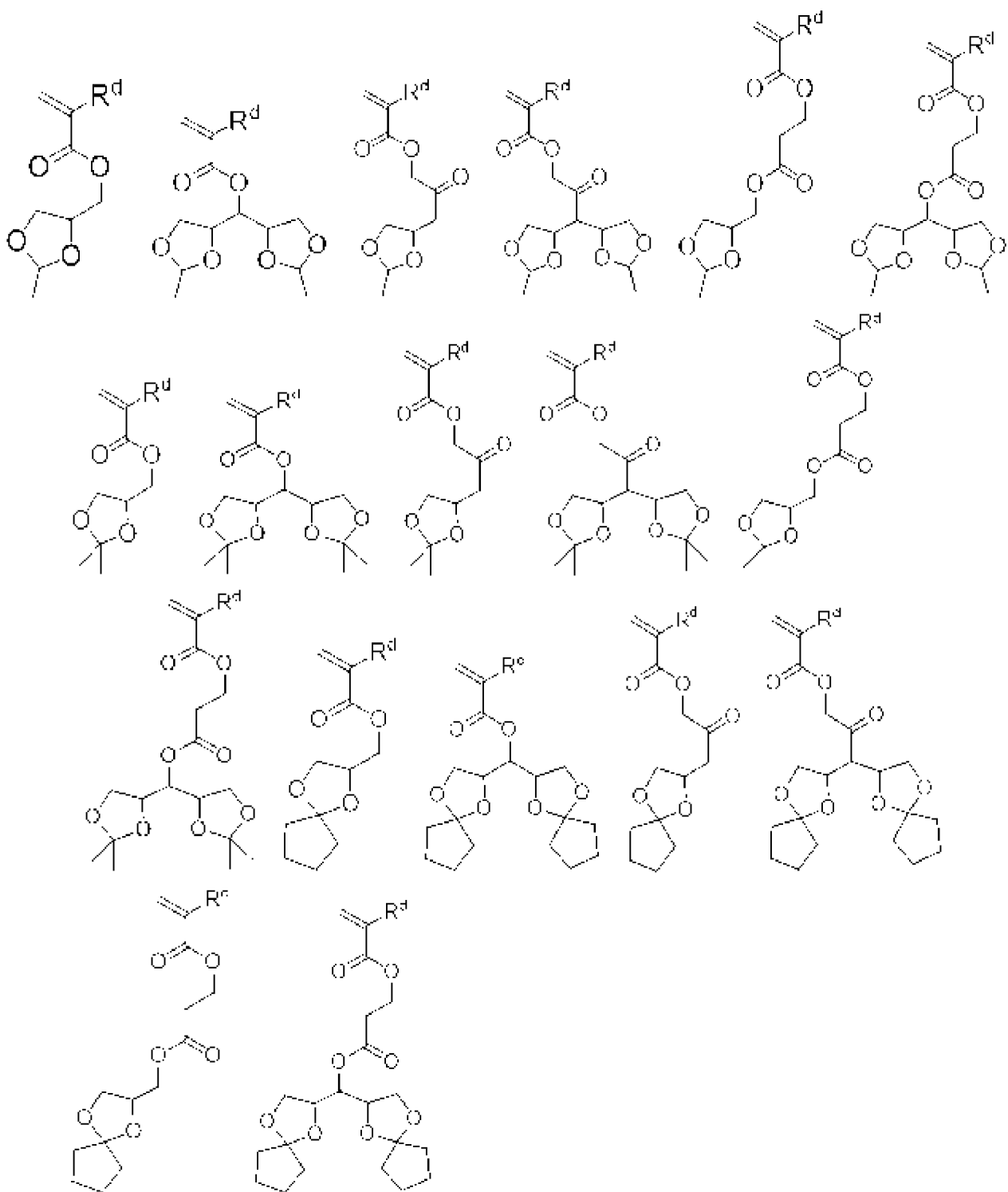
【0062】 示例性的具有式 (5) 的單體包括以下中的一種或多種：



【0063】 示例性的具有式 (6) 的單體包括以下中的一種或多種：

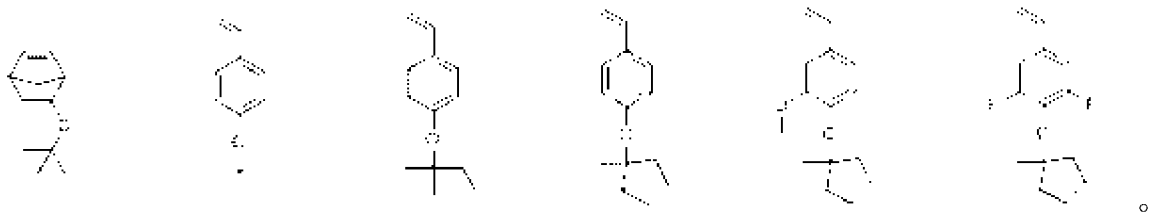


【0064】 在還另一個實例中，聚合物可以具有酸不穩定重複單元，該酸不穩定重複單元衍生自一種或多種具有環狀縮醛或環狀縮酮基團的單體，例如具有以下結構中的一種或多種：



其中R^d係如以上定義的R^a。

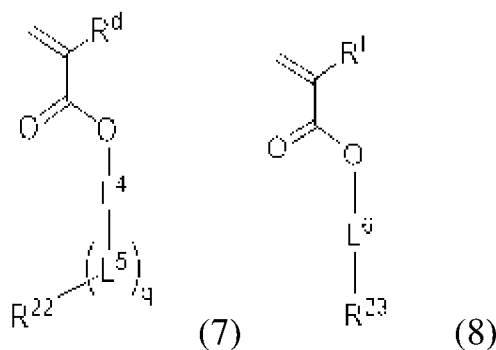
【0065】 在一些方面，聚合物可以具有含有酸不穩定基團（包含三級烷氧基）的重複單元，例如以下中的一種或多種單體：



【0066】 具有酸不穩定基團的重複單元典型地以基於聚合物中的總重複單元5至80 mol%、更典型地15至75 mol%、還更典型地20至60 mol%的量存在於聚合物中。

【0067】 聚合物可以進一步視需要包括一種或多種另外的重複單元。該另外的重複單元可以是例如出於調節光阻劑組成物的特性（如蝕刻速率和溶解度）目的的一種或多種另外的單元。示例性的另外的單元可以包括衍生自（甲基）丙烯酸酯、乙烯基芳香族化合物、乙烯基醚、乙烯基酮、和/或乙烯基酯單體中的一種或多種的那些。該一種或多種另外的重複單元（如果存在於聚合物中的話）可以以基於聚合物的總重複單元最高達90 mol%、典型地3至50 mol%的量使用。

【0068】 該聚合物可以進一步包括衍生自具有式 (7) 或 (8) 的一種或多種單體的重複單元：



其中 R^d 和 R^f 各自獨立地是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。

【0069】 在式 (7) 中， L^4 係單鍵或二價連接基團。 L^4 的示例性二價連接基團包括取代或未取代的 C_{1-20} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 伸環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 伸雜環烷基中的一種或多種。

【0070】在式(7)中， L^5 係二價連接基團。 L^5 的示例性二價連接基團包括取代或未取代的 C_{1-20} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 伸雜環烷基、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 和 $N(R^{22a})-S(O)_2$ 中的一種或多種，其中 R^{22a} 可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。

【0071】在式(7)中， q 係0或1。

【0072】應當理解，當 L^4 係單鍵時，部分 $R^{22}-L^5-$ 直接連接到與羰基相鄰的氧原子上（即 $-C(O)-O-L^5-R^{22}$ ）。類似地，應當理解，當 q 係0時，部分 $R^{22}-$ 直接連接到基團 L^4 （即 $-C(O)-O-L^4-R^{22}$ ）。對於其中 L^4 係單鍵且 q 係0的情況，應當理解，部分 R^{22} 直接連接到與羰基相鄰的氧原子上（即 $-C(O)-O-R^{22}$ ）。

【0073】在式(7)中， R^{22} 係包括一個或多個雜原子的取代或未取代的有機基團。本發明之包含一個或多個雜原子的示例性有機基團包括但不限於硝基（ $-NO_2$ ）、氰基（ $-CN$ ）、胺基（ $-NR^{22b}R^{22c}$ ，其中 R^{22b} 和 R^{22c} 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{6-12} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-12} 雜芳基）、羥基（ $-OH$ ）、羧基（ $-C(O)-OH$ ）、取代或未取代的 C_{1-20} 烷氧基、取代或未取代的 C_{6-24} 芳氧基、巯基（ $-SH$ ）、取代或未取代的 C_{6-24} 芳基巯基、磺醯基或其組合。

【0074】在一些方面，衍生自具有式(7)的單體的重複單元包括羥基取代的 C_{1-30} 烷基、羥基取代的 C_{3-30} 環烷基、羥基取代的 C_{6-30} 芳基、羥基取代的 C_{3-30} 雜芳基、或其組合，它們各自視需要被進一步取代。

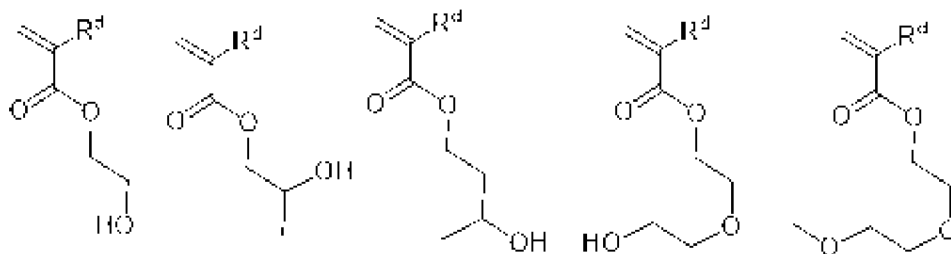
【0075】在式(8)中， L^6 係單鍵或二價連接基團。 L^6 的示例性二價連接基團包括取代或未取代的 C_{1-30} 伸烷基、取代或未取代的 C_{1-30} 伸雜烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 或 $-N(R^{23a})-S(O)_2-$ 中的

一種或多種，其中 R^{23a} 可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。

【0076】 應當理解，當 L^6 係單鍵時，部分 R^{23} -直接連接到與羰基相鄰的氧原子上（即 $-C(O)O-R^{23}$ ）。

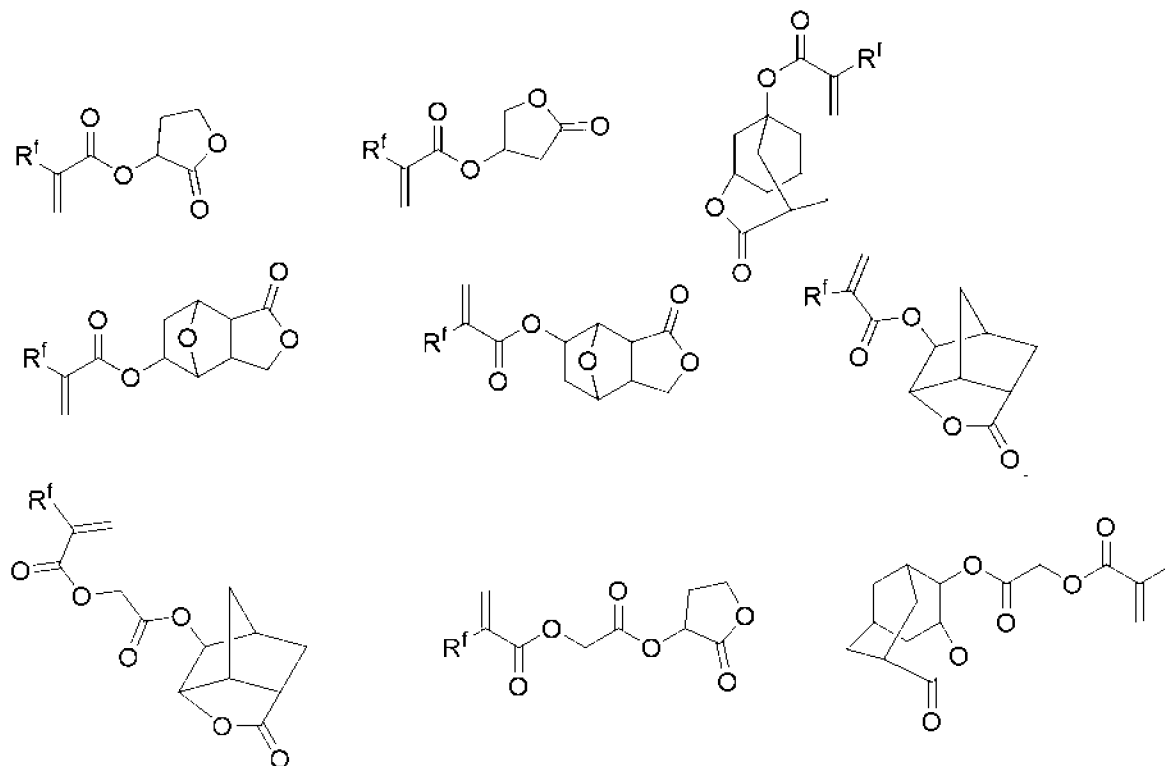
【0077】 在式 (8) 中， R^{23} 係含取代或未取代的 C_{4-20} 內酯的基團或含取代或未取代的 C_{4-20} 磺內酯的基團。含 C_{4-20} 內酯的基團和含 C_{4-20} 磺內酯的基團可以是單環、多環或稠合多環的。

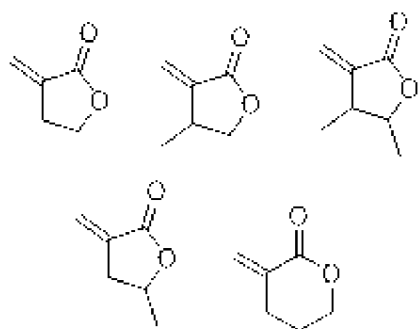
【0078】 示例性的具有式 (7) 的單體可以包括以下中的一種或多種：



其中 R^d 係如對於式 (7) 所定義的。

【0079】 示例性的具有式 (8) 的單體可以包括以下中的一種或多種：

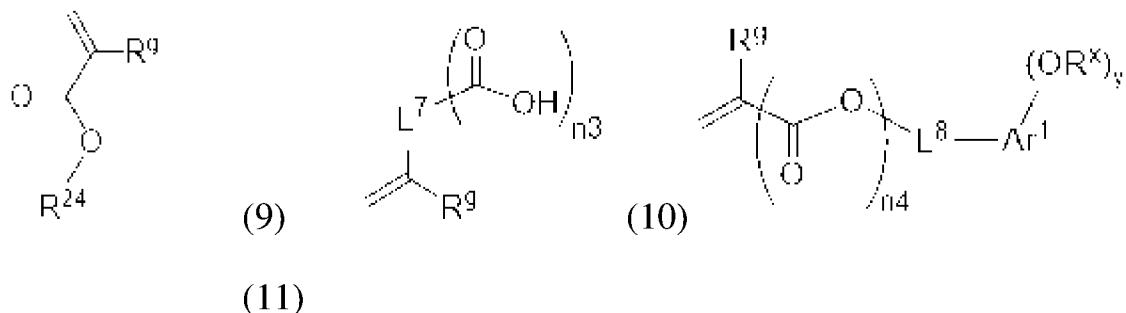




其中 R^f 係如對於式 (8) 所定義的。

【0080】 當存在時，聚合物典型地包含基於聚合物中的總重複單元的5至60 mol%、典型地20至55 mol%、更典型地25至50 mol%的組合量的衍生自具有式 (7) 和/或 (8) 的單體的重複單元。

【0081】 在一些方面，聚合物可以進一步包括具有小於或等於12的pKa的鹼溶性重複單元。例如，鹼溶性的重複單元可以衍生自具有式 (9)、(10) 或 (11) 的一種或多種單體：



【0082】 在式 (9) 至 (11) 中，每個 R^g 可以是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。較佳的是， R^g 可以是氫、氟、或取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，典型地是甲基。

【0083】 在式 (9) 中， R^{24} 可以是取代或未取代的 C_{1-100} 或 C_{1-20} 烷基、典型地 C_{1-12} 烷基；取代或未取代的 C_{3-30} 或 C_{3-20} 環烷基；或取代或未取代的聚(C_{1-3} 環氧烷)。較佳的是，取代的 C_{1-100} 或 C_{1-20} 烷基、取代的 C_{3-30} 或 C_{3-20} 環烷基、和取代的聚(C_{1-3} 環氧烷)被以下中的一種或多種取代：鹵素、氟代烷基如 C_{1-4} 氟代烷基（典型地氟

甲基)、磺醯胺基團-NH-S(O)₂-Y¹, 其中Y¹係F或C₁₋₄全氟烷基(例如-NHSO₂CF₃)或氟代醇基團(如-C(CF₃)₂OH)。

【0084】 在式(10)中, L⁷表示單鍵或選自以下的多價連接基團: 例如, 視需要取代的脂肪族基團(如C₁₋₆伸烷基或C₃₋₂₀伸環烷基)、以及芳香族烴、及其組合, 視需要具有一個或多個選自-O-、-S-、-C(O)-、以及-NR¹⁰²-的連接部分, 其中R¹⁰²選自氫和視需要取代的C₁₋₁₀烷基。例如, 聚合物可以進一步包括衍生自具有式(10)的一種或多種單體的重複單元, 其中L⁷係單鍵或選自以下的多價連接基團: 取代或未取代的C₁₋₂₀伸烷基、典型地C₁₋₆伸烷基; 取代或未取代的C₃₋₂₀伸環烷基、典型地C₃₋₁₀伸環烷基; 和取代或未取代的C₆₋₂₄伸芳基。

【0085】 在式(10)中, n₃係1至5的整數, 典型地是1。應當理解, 當n₃係1時, 基團L⁷係二價連接基團。應當理解, 當n₃係2時, 基團L⁷係三價連接基團。類似地, 應當理解, 當n₃係3時, 基團L⁷係四價連接基團; 當n₃係4時, 基團L⁷係五價連接基團; 並且當n₃係5時, 基團L⁷係六價連接基團。因此, 在式(10)的上下文中, 術語「多價連接基團」係指二價、三價、四價、五價和/或六價連接基團中的任一種。在一些方面, 當n係2或更大時, 羧酸基團(-C(O)-OH)可以連接到連接基團L⁷的相同原子上。在其他方面, 當n係2或更大時, 羧酸基團(-C(O)-OH)可以連接到連接基團L⁷的不同原子上。

【0086】 在式(11)中, L⁸表示單鍵或二價連接基團。較佳的是, L⁸可以是單鍵、取代或未取代的C₆₋₃₀伸芳基、或取代或未取代的C₆₋₃₀伸環烷基。

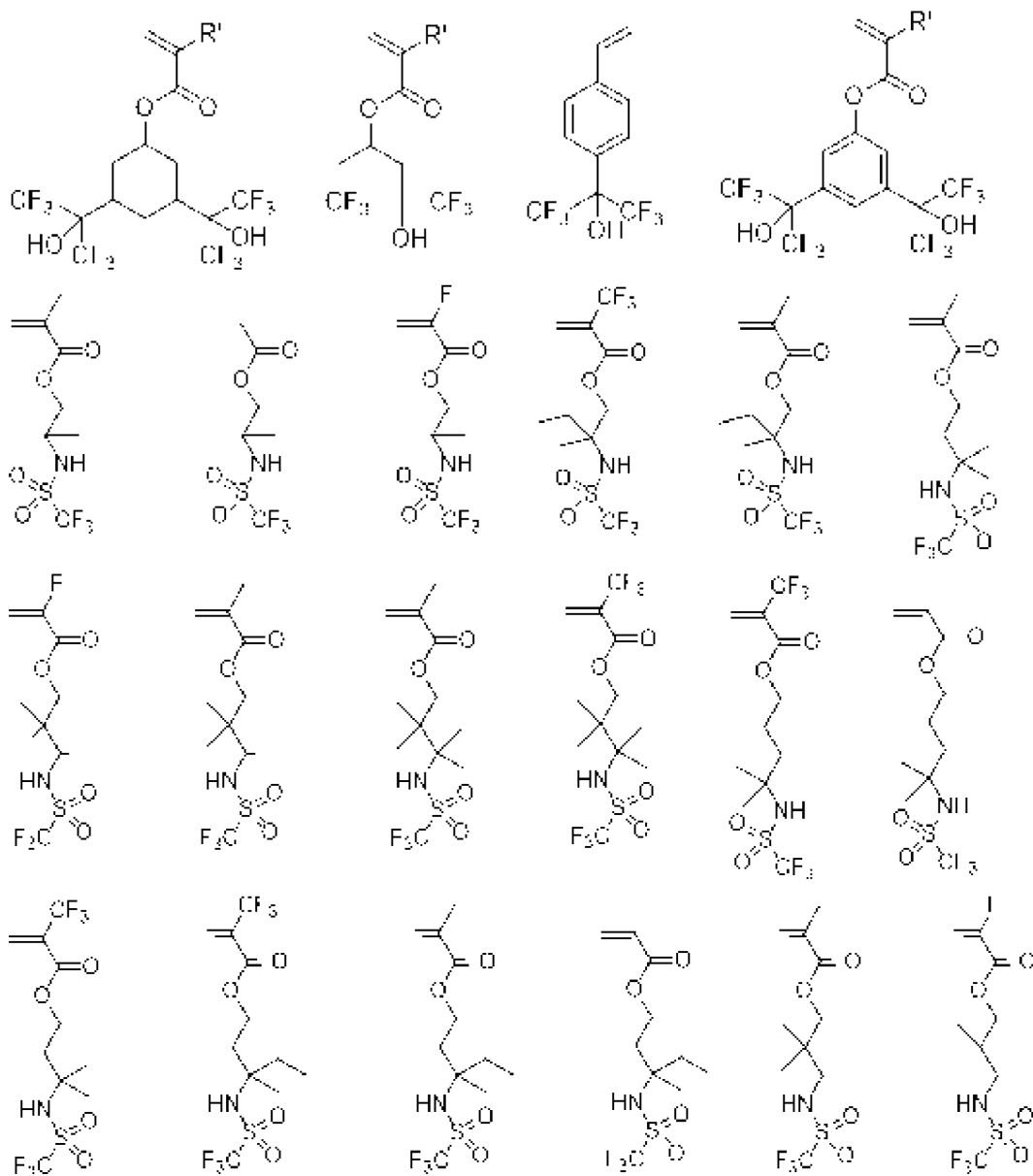
【0087】 在式(11)中, n₄係0或1。應當理解, 當n₄係0時, 由-OC(O)-表示的部分係單鍵, 使得L⁸直接連接到烯基(乙烯基)碳原子上。

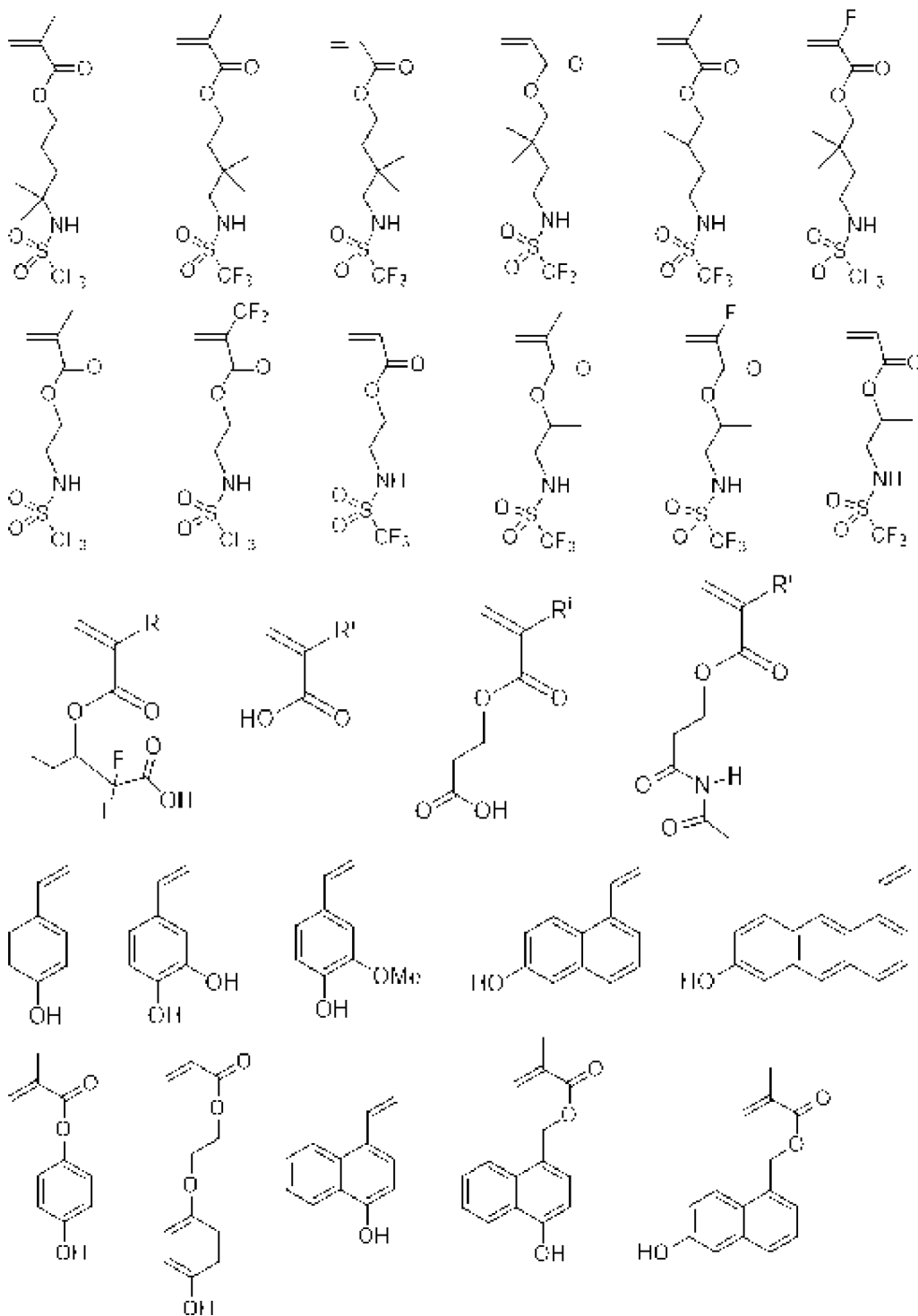
【0088】 在式(11)中, Ar¹係取代的C₅₋₆₀芳香族基團, 其視需要包括一個或多個選自N、O、S、或其組合的芳香族環雜原子, 其中該芳香族基團可以是單環、非稠合多環、或稠合多環的。當C₅₋₆₀芳香族基團係多環的時, 該一個或多個環基

團可以是稠合的（如萘基等）、非稠合的、或其組合。當多環C₅₋₆₀芳香族基團係非稠合的時，該一個或多個環基團可以直接連接（如聯芳基、聯苯基等）或者可以藉由雜原子橋接（如三苯基胺基或二仲苯基醚）。在一些方面，多環C₅₋₆₀芳香族基團可以包括稠合環和直接連接的環（如聯萘基等）的組合。

【0089】 在式 (11) 中，y 可以是 1 至 12、較佳的是 1 至 6、並且典型地 1 至 3 的整數。每個 R^x 可以獨立地是氫或甲基。

【0090】 可以用於在聚合物中提供鹼溶性重複單元的單體的非限制性實例包括以下中的一種或多種：

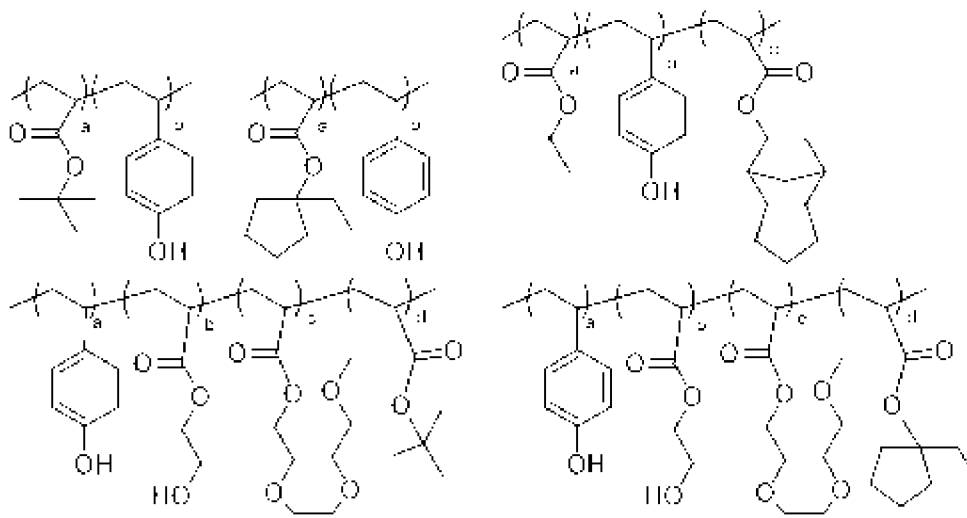




其中Y¹如以上所描述，並且R¹如對於式(9)-(11)中的R^g所定義。

【0091】 當存在時，聚合物典型地包含以基於聚合物中的總重複單元1至60 mol%、典型地5至50 mol%、更典型地5至40 mol%的量的鹼溶性重複單元。

【0092】 本發明之非限制性示例性聚合物包括以下中的一種或多種：



其中a、b、c和d表示聚合物的各個重複單元的莫耳分數。

【0093】 聚合物典型地具有1,000至50,000道耳頓(Da)、較佳的是2,000至30,000 Da、更較佳的是4,000至25,000 Da、並且仍更較佳的是5,000至25,000 Da的重量平均分子量(M_w)。第一聚合物的多分散性指數(PDI)(其係 M_w 與數目平均分子量(M_n)之比)典型地是1.1至3,並且更典型地1.1至2。使用聚苯乙烯標準物藉由凝膠滲透層析法(GPC)確定分子量值。

【0094】 聚合物可以使用本領域中任何合適的一種或多種方法製備。例如,可以使用合適的一種或多種溶劑和引發劑將對應於本文所述重複單元的一種或多種單體合併或分開進料,並在反應器中聚合。例如,聚合物可以藉由相應的單體在任何合適的條件下的聚合來獲得,如藉由在有效的溫度下加熱、用有效的波長下的光化輻射進行輻射或其組合。

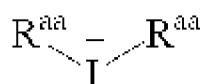
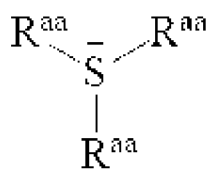
【0095】 光阻劑組成物還包含光酸產生劑(PAG)。合適的PAG能產生酸,該酸在曝光後烘烤(PEB)過程中造成該光阻劑組成物的聚合物上存在的酸不穩定基團裂解。PAG可以呈非聚合形式或呈聚合形式,例如,存在於如以上所描述的聚合物的聚合的重複單元中,或作為不同聚合物的一部分。在一些實施方式中,在組成物中可以作為非聚合的PAG化合物、作為衍生自可聚合PAG單體的具有PAG部分的聚合物的重複單元、或作為其組合來包括PAG。

【0096】 合適的非聚合PAG化合物可以具有式 G^+A^- ，其中 G^+ 係有機陽離子，其選自被兩個烷基、兩個芳基、或烷基和芳基的組合取代的鎊陽離子；和被三個烷基、三個芳基、或烷基和芳基的組合取代的銻陽離子；並且 A^- 係不可聚合的有機陰離子。特別合適的非聚合的有機陰離子包括其共軛酸具有-15至1的pKa的那些。特別較佳的陰離子係氟化的烷基磺酸根和氟化的磺醯亞胺。

【0097】 有用的非聚合的PAG化合物在化學增強的光阻劑領域中是已知的並且包括例如：鎊鹽，例如三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、(對三級丁氧基苯基)二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三(對三級丁氧基苯基)銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻對甲苯磺酸鹽；二三級丁基苯基鎊全氟丁烷磺酸鹽和二三級丁基苯基鎊樟腦磺酸鹽。還已知的是非離子磺酸鹽和磺醯基化合物充當光酸產生劑，例如硝基苄基衍生物，例如2-硝基苄基-對甲苯磺酸鹽、2,6-二硝基苄基對甲苯磺酸鹽和2,4-二硝基苄基對甲苯磺酸鹽；磺酸酯，例如1,2,3-三(甲磺醯基氧基)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺醯基氧基)苯、和1,2,3-三(對甲苯磺醯基氧基)苯；重氮甲烷衍生物，例如雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷；乙二脞衍生物，例如雙-O-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二脞、和雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二脞；N-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯衍生物，例如N-羥基琥珀醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯；以及含鹵素的三吡化合物，例如2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、和2-(4-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡。合適的非聚合的光酸產生劑在Hashimoto等人的美國專利案號8,431,325中，在第37欄11-47行和41-91欄進一步描述。其他合適的磺酸鹽PAG包括磺化酯和磺醯基氧基酮、硝基苄基酯、s-三吡衍生物、安息香甲磺酸酯、 α -(對甲苯磺醯基氧基)乙酸三級丁基苯基酯和 α -(對甲苯磺醯基氧基)乙酸三級丁酯；如美國專利案號4,189,323和8,431,325中所描述的。

【0098】 典型地，當光阻劑組成物包括非聚合的光酸產生劑時，其以基於光阻劑組成物的總固體0.3至65 wt%、更典型地1至20 wt%的量存在於光阻劑組成物中。

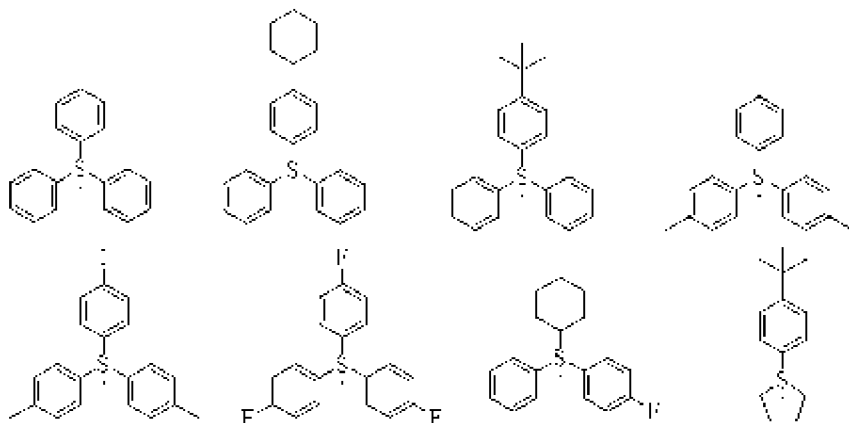
【0099】 在一些實施方式中， G^+ 可以是具有式 (13) 的鎘陽離子或具有式 (14) 的碘鎘陽離子：

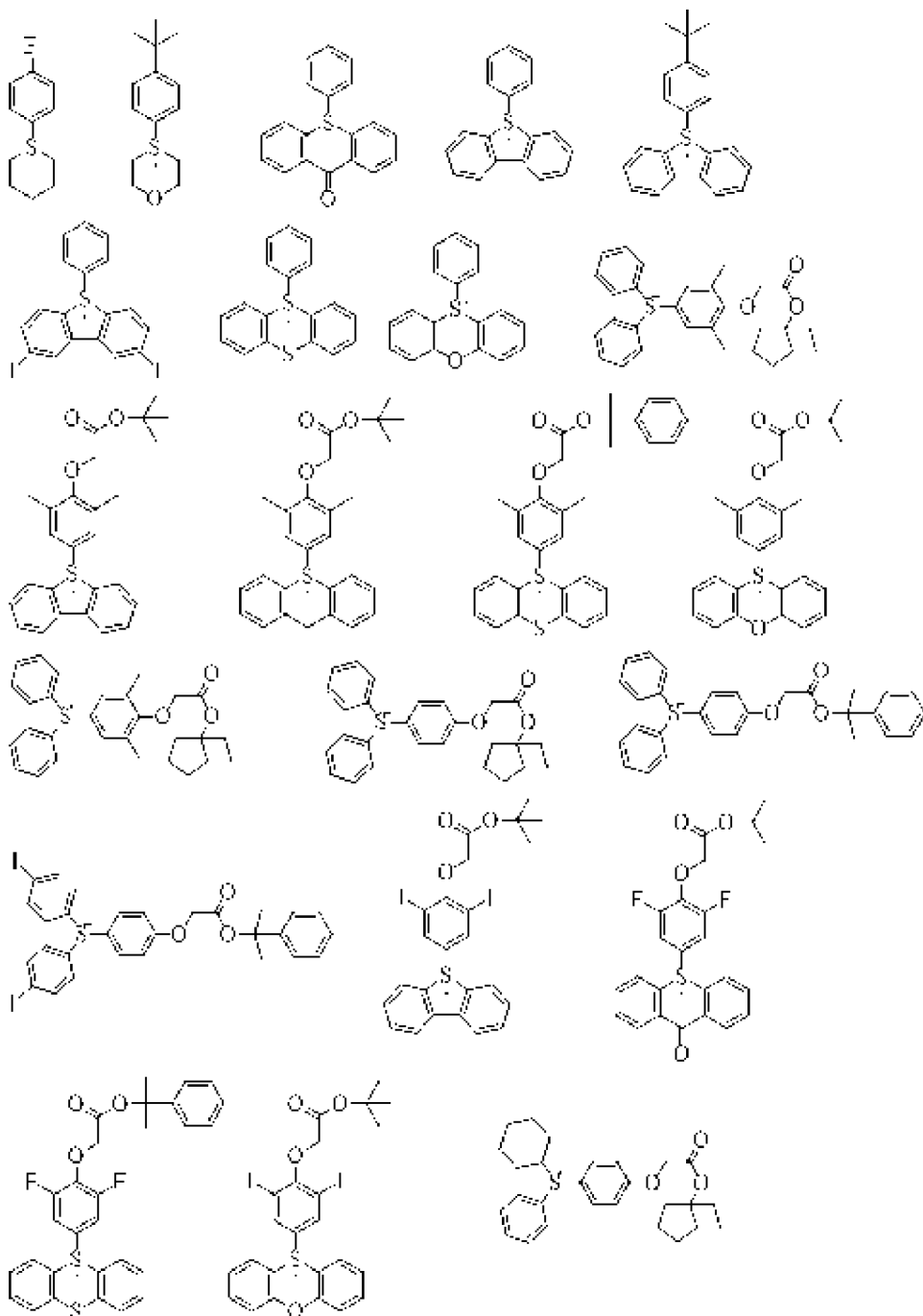


(14)

【0100】 在式 (13) 和 (14) 中，每個 R^{aa} 獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、取代或未取代的 C_{3-30} 雜芳基、取代或未取代的 C_{7-20} 芳基烷基、或取代或未取代的 C_{4-20} 雜芳基烷基。每個 R^{aa} 可以是單獨的或經由單鍵或二價連接基團連接至另一基團 R^{aa} 以形成環。每個 R^{aa} 視需要可以包括作為其結構的一部分的二價連接基團。每個 R^{aa} 獨立地可以視需要包含選自例如以下的酸不穩定基團：三級烷基酯基團、二級或三級芳基酯基團、具有烷基和芳基的組合的二級或三級酯基團、三級烷氧基、縮醛基團或縮酮基團。

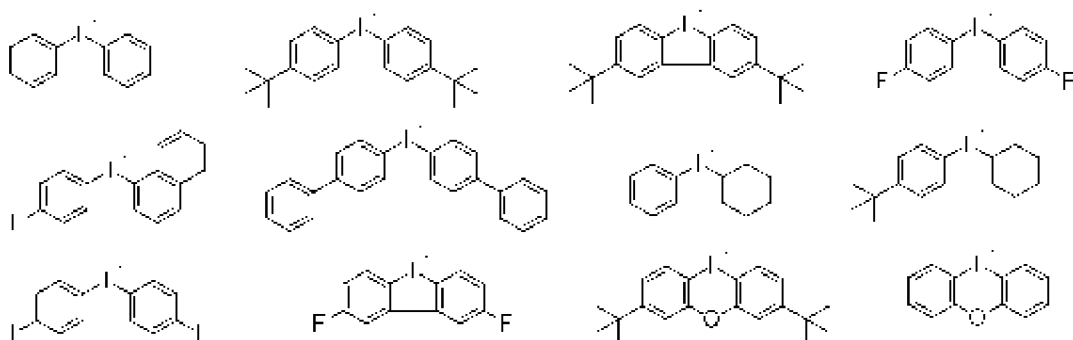
【0101】 示例性的具有式 (13) 的鎘陽離子可以包括以下中的一種或多種：

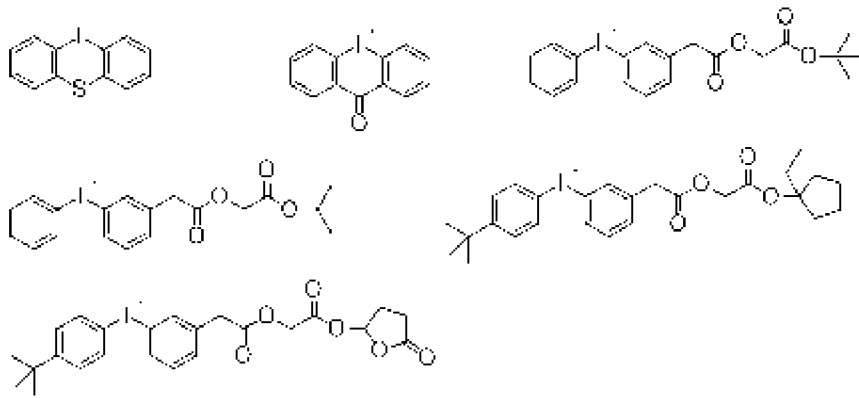




【0102】 示例性的具有式 (14) 的碘鎊陽離子可以包括以下中的一種或多

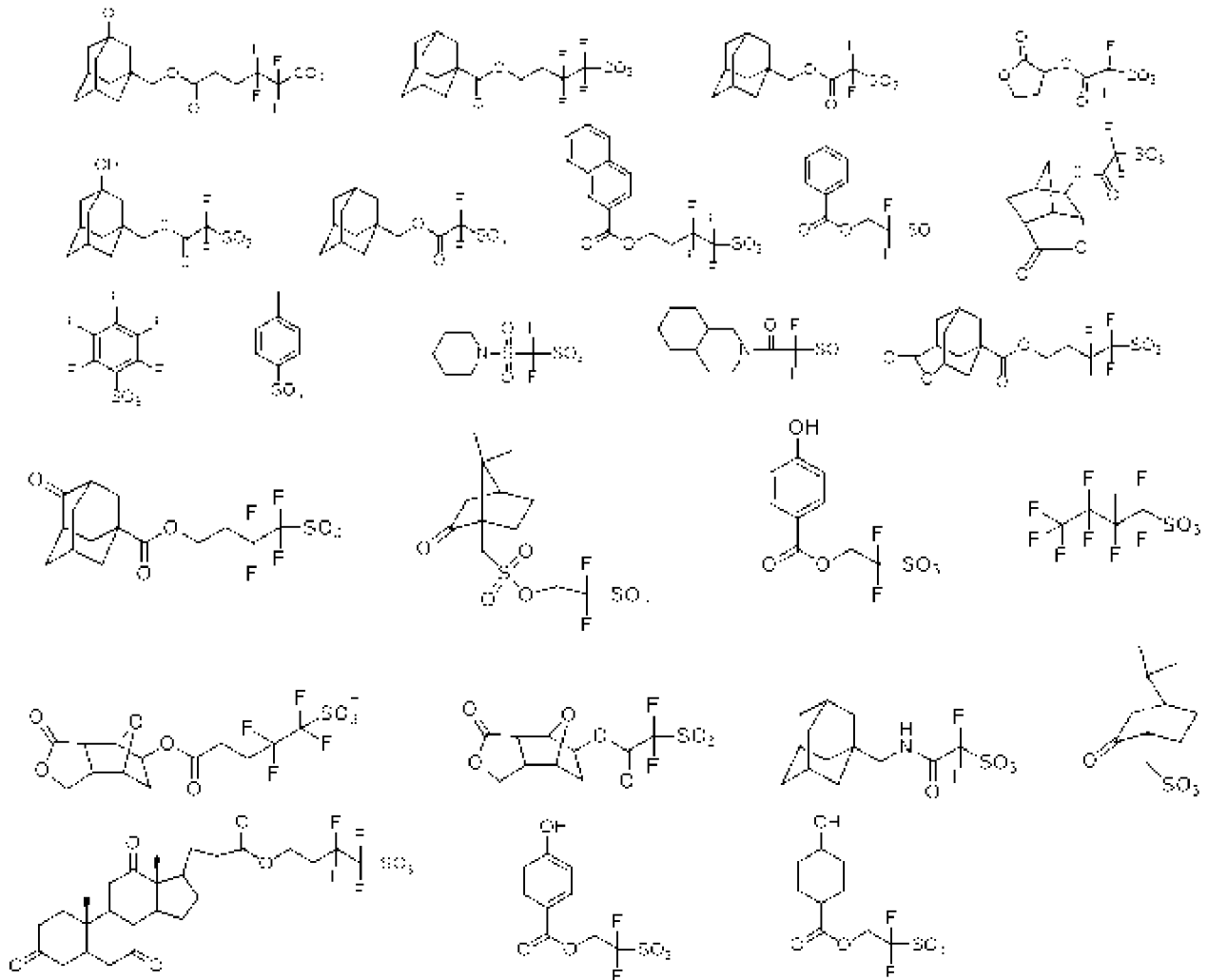
種：

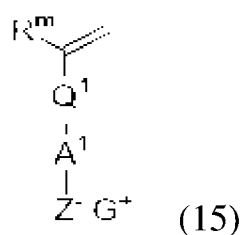




【0103】 為鑰鹽的PAG典型地包含具有磺酸根基團或非磺酸根類基團，如磺醯胺化物 (sulfonamidate)、磺醯亞胺化物 (sulfonimidate)、甲基化物、或硼酸根的有機陰離子。

【0104】 具有磺酸根基團的示例性有機陰離子包括以下中的一種或多種：





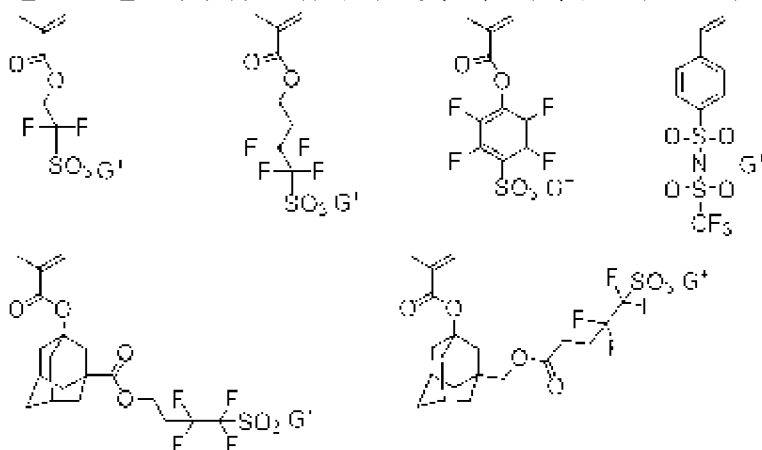
【0109】 在式 (15) 中， R^m 可以是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。較佳的是， R^m 係氫、氟、或取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，典型地甲基。 Q^1 可以是單鍵或二價連接基團。較佳的是， Q^1 可以包括 1 至 10 個碳原子和至少一個雜原子，更較佳的是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 。

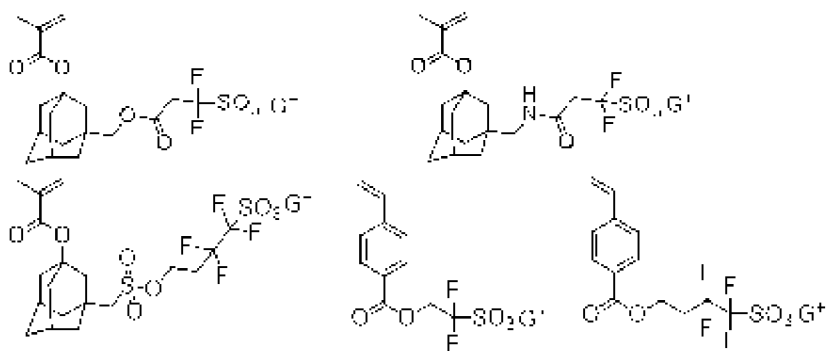
【0110】 在式 (15) 中， A^1 可以是以下中的一個或多個：取代或未取代的 C_{1-30} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、或取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基。較佳的是， A^1 可以是視需要取代的二價 C_{1-30} 全氟伸烷基。

【0111】 在式 (15) 中， Z^- 係陰離子部分，其共軛酸典型地具有 -15 至 1 的 pK_a 。例如， Z^- 可以是磺酸根、羧酸根、磺醯胺的陰離子、磺醯亞胺的陰離子、或甲基化物陰離子。特別較佳的陰離子部分係氟化的烷基磺酸根和氟化的磺醯亞胺。

【0112】 在式 (15) 中， G^+ 係如以上所定義的有機陽離子。在一些實施方式中， G^+ 係被兩個烷基、兩個芳基、或烷基和芳基的組合取代的鎵陽離子；或被三個烷基、三個芳基、或烷基和芳基的組合取代的銻陽離子。

【0113】 示例性的具有式 (15) 的單體可以包括以下中的一種或多種：





其中 G^+ 係如本文所定義的有機陽離子。

【0114】當使用時，包含PAG部分的重複單元可以以基於聚合物中的總重複單元1至15 mol%、典型地1至8 mol%、更典型地2至6 mol%的量包含在聚合物中。

【0115】光阻劑組成物進一步包含用於溶解組成物的組分並且促進其在基底上塗覆的溶劑。較佳的是，該溶劑係在電子裝置製造中常規使用的有機溶劑。合適的溶劑包括例如：脂肪族烴，如己烷和庚烷；芳香族烴，如甲苯和二甲苯；鹵代烴，如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和1-氯己烷；醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、三級丁醇、2-甲基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇和二丙酮醇（4-羥基-4-甲基-2-戊酮）；丙二醇單甲基醚（PGME）；醚，如二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁吡和茴香醚；酮，如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮和環己酮（CHO）；酯，如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、乳酸乙酯（EL）、羥基異丁酸甲酯（HBM）和乙醯乙酸乙酯；內酯，如 γ -丁內酯（GBL）和 ϵ -己內酯；內醯胺，如N-甲基吡咯啉酮；腈，如乙腈和丙腈；環狀或非環狀碳酸酯，如碳酸仲丙酯、碳酸二甲基酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二苯基酯和碳酸仲丙酯；極性非質子溶劑如二甲基亞砷和二甲基甲醯胺；水；及其組合。在該等中，較佳的溶劑係PGME、PGMEA、EL、GBL、HBM、CHO、及其組合。

【0116】光阻劑組成物中的總溶劑含量（即，所有溶劑的累積溶劑含量）係基於光阻劑組成物的總固體典型地40至99 wt%、例如60至99 wt%、或85至99

wt%。所希望的溶劑含量將取決於例如所塗覆的光阻劑層的希望厚度和塗覆條件。

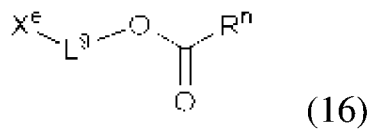
【0117】 聚合物典型地以基於光阻劑組成物的總固體10至99.9 wt%、典型地25至99 wt%、並且更典型地40至95 wt%的量存在於光阻劑組成物中。將理解，「總固體」包括聚合物、PAG、添加劑和其他非溶劑組分。

【0118】 在一些方面，光阻劑組成物可以進一步包括包含一個或多個鹼不穩定基團的材料（「鹼不穩定材料」）。如本文提及的，鹼不穩定基團係可以在暴露步驟和暴露後烘烤步驟之後在水性的鹼顯影劑的存在下進行裂解反應以提供極性基團（如羥基、羧酸、磺酸等）的官能基。鹼不穩定基團將不會在包含鹼不穩定基團的光阻劑組成物的顯影步驟之前進行顯著反應（例如，將不會經歷鍵斷裂反應）。因此，比如，鹼不穩定基團將在暴露前軟烘烤步驟、暴露步驟以及暴露後烘烤步驟期間基本上惰性。「基本上惰性的」指在曝光前軟烘烤、曝光、和曝光後烘烤步驟過程中 $\leq 5\%$ 、典型地 $\leq 1\%$ 的鹼不穩定基團（或部分）將分解、裂解、或反應。鹼不穩定基團在典型的使用例如水性的鹼光阻劑顯影劑（如0.26標準（N）的四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液）的光阻劑顯影條件下是反應性的。例如，TMAH的0.26 N水溶液可用於單浸置式顯影或動態顯影，例如，其中將0.26 N的TMAH顯影劑分配到成像的光阻劑層上持續合適的時間（如10至120秒（s））。示例性的鹼不穩定基團係酯基，典型地是氟化的酯基。較佳的是，鹼不穩定材料係基本上不與光阻劑組成物的聚合物和其他固體組分混溶的並且具有比它們更低的表面能。從而當塗覆在基底上時，鹼不穩定材料可以與光阻劑組成物的其他固體組分分離到達形成的光阻劑層的頂表面。

【0119】 在一些方面，鹼不穩定材料可以是包含一種或多種鹼不穩定基團的一種或多種重複單元的聚合物材料（在本文中也可稱為鹼不穩定聚合物）。例如，鹼不穩定聚合物可以包含含有2個或更多個相同或不同的鹼不穩定

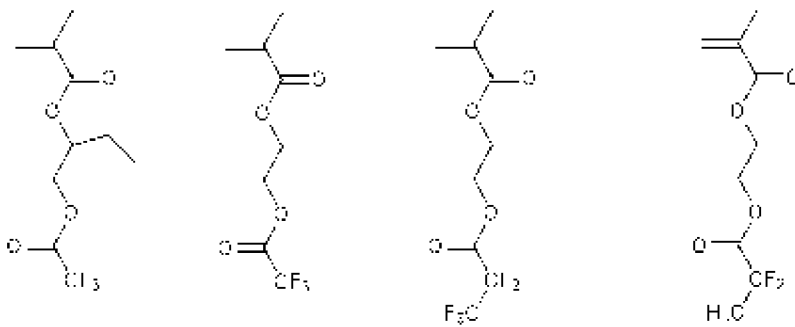
基團的重複單元。較佳的鹼不穩定聚合物包括包含2個或更多個鹼不穩定基團的至少一個重複單元，例如包含2個或3個鹼不穩定基團的重複單元。

【0120】 鹼不穩定聚合物可以是包含衍生自具有式 (16) 的一種或多種單體的重複單元的聚合物：

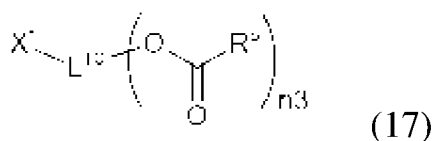


其中 X^e 係選自乙烯基和(甲基)丙烯酸的可聚合基團， L^9 係二價連接基團；並且 R^n 係取代或未取代的 C_{1-20} 氟烷基，其前提係鍵合至式(16)中的羰基(-C(O)-)的碳原子被至少一個氟原子取代。

【0121】 示例性的具有式(16)的單體可以包括以下中的一種或多種：

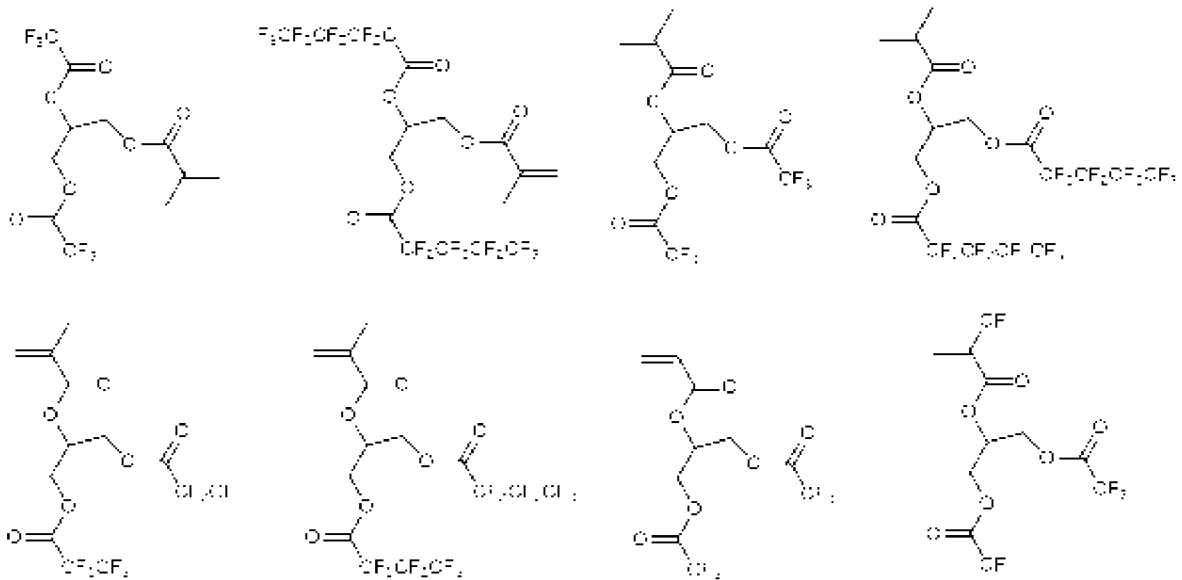


【0122】 鹼不穩定聚合物可包括包括兩個或更多個鹼不穩定基團的重複單元。例如，鹼不穩定聚合物可以包括衍生自具有式(17)的一種或多種單體的重複單元：

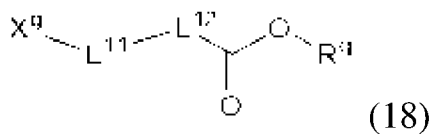


其中 X^f 和 R^p 分別如式(16)中對於 X^e 和 R^n 所定義； L^{10} 係包括取代或未取代的 C_{1-20} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 伸環烷基、-C(O)-、或-C(O)O-中的一個或多個的多價連接基團；並且 $n3$ 可以是2或更大的整數，例如2或3。

【0123】 示例性的具有式(17)的單體可以包括以下中的一種或多種：

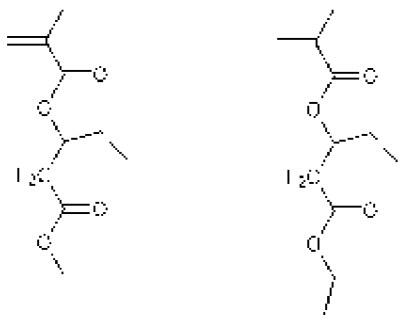


【0124】 鹼不穩定聚合物可以包含包括一個或多個鹼不穩定基團的重複單元。例如，鹼不穩定聚合物可以包括衍生自具有式 (18) 的一種或多種單體的重複單元：



其中X^g和R^q分別如式 (16) 中對於X^e和Rⁿ所定義；L¹¹係二價連接基團；並且L¹²係取代或未取代的C₁₋₂₀伸氟烷基，其中鍵合至式 (18) 中的羰基 (-C(O)-) 的碳原子被至少一個氟原子取代。

【0125】 示例性的具有式 (18) 的單體可以包括以下中的一種或多種：

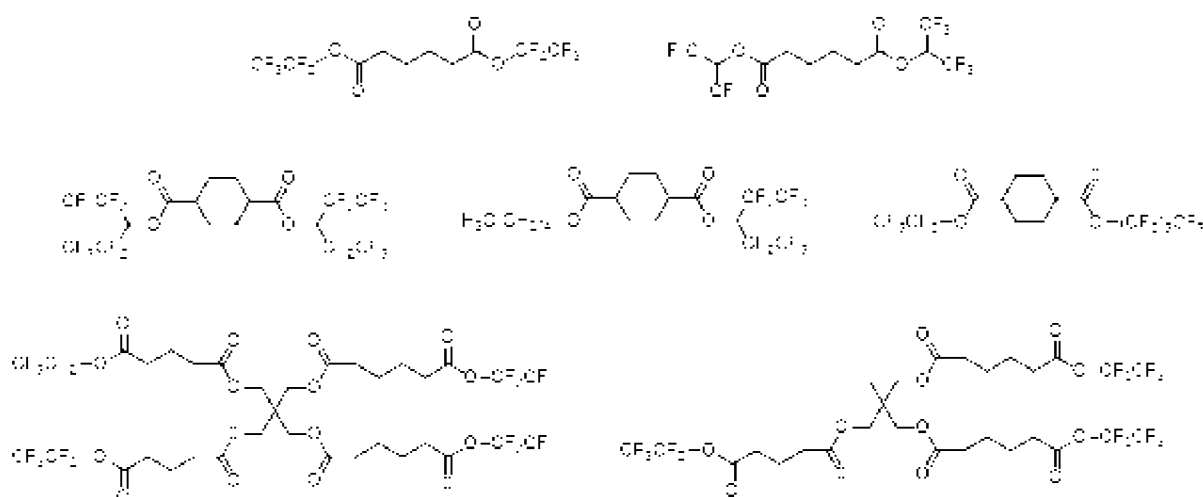


【0126】 在本發明之另外的較佳的方面中，鹼不穩定聚合物可以包含一個或多個鹼不穩定基團和一個或多個酸不穩定基團，如一個或多個酸不穩定酯部分（例如，三級丁基酯）或酸不穩定縮醛基團。例如，鹼不穩定聚合物可以包含

包括鹼不穩定基團和酸不穩定基團的重複單元，即，其中鹼不穩定基團和酸不穩定基團兩者都存在於同一重複單元上。在另一個實例中，鹼不穩定聚合物可以包含含有鹼不穩定基團的第一重複單元和含有酸不穩定基團的第二重複單元。本發明之較佳的光阻劑可以展現出減少的與由光阻劑組成物形成的抗蝕劑浮雕圖像有關的缺陷。

【0127】 可以使用本領域任何合適之方法製備鹼不穩定聚合物，包括本文針對第一和第二聚合物描述的那些。例如，鹼不穩定聚合物可以藉由相應的單體在任何合適的條件下的聚合來獲得，如藉由在有效的溫度下加熱、用有效的波長下的光化輻射進行輻照或其組合。此外或可替代地，可使用合適之方法將一個或多個鹼不穩定基團接枝到聚合物的骨架上。

【0128】 在一些方面，鹼不穩定材料係包含一個或多個鹼不穩定酯基、較佳的是一個或多個氟化的酯基的單一分子。係單一分子的鹼不穩定材料典型地具有在50至1,500 Da範圍內的 M_w 。示例性的鹼不穩定材料包括以下中的一種或多種：



【0129】 當存在時，鹼不穩定聚合物典型地以基於光阻劑組成物的總固體0.01至10 wt%、更典型地1至5 wt%的量存在於光阻劑組成物中。

【0130】 另外地，或可替代地，除了鹼不穩定聚合物，光阻劑組成物可以進一步包括除了以及不同於以上所描述的光阻劑聚合物的一種或多種聚合物。例如，光阻劑組成物可以包含如上所述之但組成不同的另外的聚合物，或者類似於上述的那些但是不包含必需重複單元中的每一種的聚合物。此外或可替代地，該一種或多種另外的聚合物可以包括在光阻劑領域中眾所周知的那些，例如，選自以下項的那些：聚丙烯酸酯、聚乙烯醚、聚酯、聚降莖烯、聚縮醛、聚乙二醇、聚醯胺、聚丙烯醯胺、多酚、酚醛清漆、苯乙烯類聚合物、聚乙烯醇或其組合。

【0131】 光阻劑組成物可以進一步包括一種或多種另外的視需要的添加劑。例如，視需要的添加劑可以包括光化染料和對比染料、抗條紋劑、增塑劑、增速劑、敏化劑、可光分解的淬滅劑（PDQ）（並且也稱為可光分解的鹼）、鹼性淬滅劑、熱酸產生劑、表面活性劑等、或其組合。如果存在，視需要的添加劑典型地以基於光阻劑組成物的總固體0.01至10 wt%的量存在於光阻劑組成物中。

【0132】 PDQ在輻照後產生弱酸。由可光分解的淬滅劑產生的酸不夠強到與抗蝕劑基質中存在的酸不穩定基團迅速反應。示例性的可光分解的淬滅劑包括例如，可光分解的陽離子、並且較佳的是還可用於製備強酸產生劑化合物，與弱酸（ $pK_a > 1$ ）的陰離子（例如， C_{1-20} 羧酸或 C_{1-20} 磺酸的陰離子）配對的那些。示例性的羧酸包括甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、琥珀酸、環己烷甲酸、苯甲酸、水楊酸等。示例性的羧酸包括對甲苯磺酸、樟腦磺酸等。在較佳的實施方式中，可光分解的淬滅劑係可光分解的有機兩性離子化合物，如二苯基碘鎗-2-羧酸鹽。

【0133】 可光分解的淬滅劑可以呈非聚合或聚合物結合的形式。當呈聚合的形式時，可光分解的淬滅劑在第一聚合物或第二聚合物上的聚合單元中存在。含有可光分解的淬滅劑的聚合單元典型地以基於聚合物中總重複單元0.1至30莫耳%、較佳的是1至10莫耳%並且更較佳的是1至2莫耳%的量存在。

【0134】 示例性的鹼性淬滅劑包括，例如，直鏈脂肪族胺，如三丁胺、三辛胺、三異丙醇胺、四(2-羥丙基)乙二胺；正三級丁基二乙醇胺、三(2-乙醯氧基-乙基)胺、2,2',2'',2'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四乙醇、2-(二丁基胺基)乙醇、和2,2',2''-次氨基三乙醇；環狀的脂肪族胺，如1-(三級丁氧基羰基)-4-羥基哌啶、1-吡咯啶甲酸三級丁酯、2-乙基-1H-咪唑-1-甲酸三級丁酯、哌啶-1,4-二甲酸二三級丁酯以及N-(2-乙醯氧基-乙基)咪啉；芳香族胺，如吡啶、二三級丁基吡啶和吡啶鎊；直鏈和環狀的醯胺及其衍生物，如N,N-雙(2-羥乙基)棕櫚醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N¹,N¹,N³,N³-四丁基丙二醯胺、1-甲基氮雜環庚-2-酮、1-烯丙基氮雜環庚-2-酮和1,3-二羥基-2-(羥甲基)丙-2-基胺基甲酸三級丁酯；銨鹽，如磺酸鹽、胺基磺酸鹽、羧酸鹽和膦酸鹽的季銨鹽；亞胺，如一級和二級醛亞胺和酮亞胺；二吡啶，如視需要取代的吡啶、哌啶、和吩吡啶；二唑，如視需要取代的吡唑、噁二唑和咪唑；以及視需要取代的吡咯啶酮，如2-吡咯啶酮和環己基吡咯啶。

【0135】 鹼性淬滅劑可以呈非聚合或聚合物結合的形式。當呈聚合形式時，淬滅劑可以存在於聚合物的重複單元中。含有淬滅劑的重複單元典型地以基於聚合物中總重複單元0.1至30莫耳%、較佳的是1至10莫耳%並且更較佳的是1至2莫耳%的量存在。

【0136】 示例性的表面活性劑包括氟化的和非氟化的表面活性劑並且可以是離子或非離子的，其中非離子表面活性劑係較佳的。示例性的氟化的非離子表面活性劑包括全氟C₄表面活性劑，如可從3M公司(3M Corporation)獲得的FC-4430和FC-4432表面活性劑；以及氟二醇，如來自歐諾法公司(Omnova)的POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656、和PF-6520含氟表面活性劑。在方面中，光阻劑組成物進一步包括含有含氟重複單元的表面活性劑聚合物。

【0137】 現將描述使用本發明之光阻劑組成物的圖案化方法。可以在其上塗覆光阻劑組成物的合適的基底包括電子裝置基底。多種多樣的電子裝置基底

可以在本發明中使用，如：半導體晶圓；多晶矽襯底；封裝基底，如多晶片模組；平板顯示器襯底；用於包括有機發光二極體（OLED）的發光二極體（LED）的襯底；等，其中半導體晶圓係典型的。此類基底典型地由矽、多晶矽、氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、鍺化矽、砷化鎵、鋁、藍寶石、鎢、鈦、鈦-鎢、鎳、銅和金中的一種或多種構成。合適的襯底可以呈晶圓的形式，如用於製造積體電路、光學感測器、平板顯示器、集成光學電路、和LED的那些。此類襯底可以是任何合適的尺寸。典型的晶圓基底直徑係200至300毫米（mm），儘管根據本發明可以適當地使用具有更小和更大直徑的晶圓。基底可以包括一個或多個層或結構，該等層或結構可以視需要包括形成的裝置的活動或可操作部分。

【0138】 典型地，在塗覆本發明之光阻劑組成物之前，在基底的上表面上提供一個或多個光刻層，如硬掩模層（例如旋塗碳（SOC）、無定形碳或金屬硬掩模層）、CVD層（如氮化矽（SiN）、氧化矽（SiO）或氮氧化矽（SiON）層）、有機或無機底層、或其組合。此類層與外塗覆的光阻劑層一起形成光刻材料疊層。

【0139】 視需要，可以在塗覆光阻劑組成物之前，將黏合促進劑層施加到基底表面。如果黏合促進劑係希望的，可以使用用於聚合物膜的任何合適的黏合促進劑，如矽烷，典型地有機矽烷如三甲氧基乙烷基矽烷、三乙氧基乙烷基矽烷、六甲基二矽氮烷，或胺基矽烷偶合劑如 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷。特別合適的黏合促進劑包括從杜邦電子與成像公司（DuPont Electronics & Imaging）（麻塞諸塞州瑪律堡（Marlborough, Massachusetts））可獲得的以AP 3000、AP 8000、和AP 9000S名稱出售的那些。

【0140】 可以藉由任何合適之方法，包括旋塗、噴塗、浸塗、刮片等將光阻劑組成物塗覆在基底上。例如，施加光阻劑層可以藉由使用塗覆軌道在溶劑中旋塗光阻劑來完成，其中光阻劑被分配在旋轉的晶圓上。在分配期間，晶圓典型

地以最高達4,000轉/分鐘 (rpm)、例如200至3,000 rpm、例如1,000至2,500 rpm的速度旋轉15至120秒的時間段以在基底上獲得光阻劑組成物層。熟悉該項技術者將理解的是，所塗覆的層的厚度可以藉由改變旋轉速度和/或組成物的總固體來調節。由本發明之組成物形成的光阻劑組成物層典型地具有3至30微米 (μm)、較佳的是大於5至30 μm 、並且更較佳的是6至25 μm 的乾層厚度。

【0141】 接下來，典型地將光阻劑組成物軟烘烤以使該層中的溶劑含量最小化，從而形成無黏性塗層並改善該層對基底的黏附性。軟烘烤例如在加熱板上或在烘箱中進行，其中加熱板係典型的。軟烘烤溫度和時間將取決於例如光阻劑組成物和厚度。軟烘烤溫度典型地是80°C至170°C、並且更典型地90°C至150°C。軟烘烤時間典型地是10秒至20分鐘、更典型1分鐘至10分鐘、並且仍更典型地1分鐘至2分鐘。熟悉該項技術者可以基於組成物的成分容易地確定加熱時間。

【0142】 接下來，將光阻劑層以圖案方式暴露於活化輻射，以在暴露區域與未暴露區域之間產生溶解度差異。本文提及的將光阻劑組成物暴露於對組成物有活化作用的輻射表明輻射可以在光阻劑組成物中形成潛像。暴露典型地藉由圖案化的光掩模進行，該光掩模具有分別對應於待暴露的抗蝕劑層區域和未暴露的抗蝕劑層區域的光學透明區域和光學不透明區域。可替代地，此種暴露可以在直寫方法中在沒有光掩模下進行，直寫方法典型地用於電子束光刻。活化輻射典型地具有小於400 nm、小於300 nm或小於200 nm的波長，其中248 nm (KrF)、193 nm (ArF)、13.5 nm (EUV) 的波長或電子束光刻係較佳的。較佳的是，活化輻射係248 nm輻射。該方法可用於浸沒式或乾燥式 (非浸沒式) 光刻技術中。暴露的能量典型地是1至200毫焦耳/平方釐米 (mJ/cm^2)、較佳的是10至100 mJ/cm^2 、並且更較佳的是20至50 mJ/cm^2 ，取決於暴露工具和光阻劑組成物的組成。

【0143】 在暴露光阻劑層之後，進行暴露的光阻劑層的暴露後烘烤(PEB)。PEB可以例如在加熱板上或在烘箱中進行，其中加熱板係典型的。PEB的條件將取決於例如光阻劑組成物和層厚度。PEB典型地在70°C至150°C、較佳的是75°C至120°C的溫度下以及30至120秒的時間進行。由極性轉換區域(暴露區域)和極性未轉換區域(未暴露區域)定義的潛像在光阻劑中形成。

【0144】 然後，用合適的顯影劑使暴露的光阻劑層顯影以選擇性地去除層的那些可溶於顯影劑的區域同時保留不可溶的區域，以形成所得的光阻劑圖案浮雕圖像。在正性顯影(PTD)製程的情況下，在顯影期間去除光阻劑層的暴露區域並且保留未暴露區域。相反地，在負性顯影(NTD)製程中，在顯影期間保留光阻劑層的暴露區域並且去除未暴露區域。顯影劑的施加可以藉由任何合適之方法完成，如以上關於光阻劑組成物的施加所述之，其中旋塗係典型的。顯影時間係有效去除光阻劑的可溶解區域的時間段，其中典型的是5至60秒的時間。顯影典型地在室溫下進行。

【0145】 用於PTD製程的合適的顯影劑包括水性的鹼顯影劑，例如季銨氫氧化物溶液，如四甲基氫氧化銨(TMAH)(較佳的是0.26標準(N)TMAH)、四乙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀等。用於NTD製程的合適的顯影劑係基於有機溶劑的，意指顯影劑中的有機溶劑的累積含量基於顯影劑的總重量為50 wt%或更多、典型地或更多95 wt%或更多、98 wt%或更多或100 wt%。用於NTD顯影劑的合適的有機溶劑包括例如選自酮、酯、醚、烴及其混合物的那些。顯影劑典型地是2-庚酮或乙酸正丁酯。

【0146】 經塗覆的基底可以由本發明之光阻劑組成物形成。此種經塗覆的基底包括：(a) 基底，在其表面具有一個或多個待圖案化的層；和 (b) 在該一個或多個待圖案化的層之上的光阻劑組成物層。

【0147】光阻劑圖案可以用作例如蝕刻掩模，從而藉由已知的蝕刻技術、典型地乾法蝕刻（如反應離子蝕刻）使得圖案轉移到一個或多個循序排列的下層。光阻劑圖案可以例如用於將圖案轉移到下面的硬掩模層，硬掩模層進而用作蝕刻掩模，用於將圖案轉移到硬掩模層下面的一個或多個層。如果在圖案轉移期間，光阻劑圖案沒有損耗，則可以藉由已知的技術（例如氧電漿灰化）將其從基底上去除。當用於一種或多種此類圖案化製程時，光阻劑組成物可以用於製造半導體裝置，如存儲裝置、處理器晶片（CPU）、圖形晶片、光電晶片、LED、OLED以及其他電子裝置。

【0148】藉由以下實例進一步說明本發明。

實例

實例1和對比實例1

【0149】藉由組合表1中所示的組分製備實例1和對比實例1的光阻劑組成物，其中量以基於光阻劑組成物的總非溶劑組分的100 wt%（即總固體的100 wt%）的重量百分比（wt%）表示。光阻劑組成物係在重量比為75:20:5的丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單甲基醚（PGME）和 γ -丁內酯（gBL）的溶劑混合物中製備的。

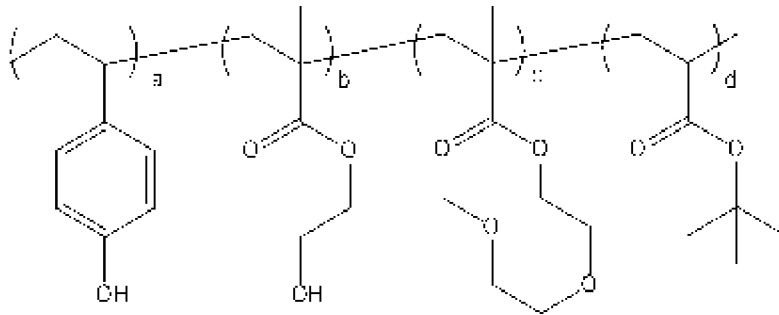
[表1]

	聚合物	PAG	淬滅劑	添加劑	表面活性劑
對比實例1 (43%總 固體)	P1 (98.122%)	PAG1 (1.870%)	Q1 (0.00458%) Q2 (0.00397%)	--	SLA (0.050%)
實例1	P1	PAG1	Q1	A1	SLA

(44%總固體)	(88.309%)	(1.870%)	(0.00458%) Q2 0.00397%	(10%)	(0.050%)
----------	-----------	----------	------------------------------	-------	----------

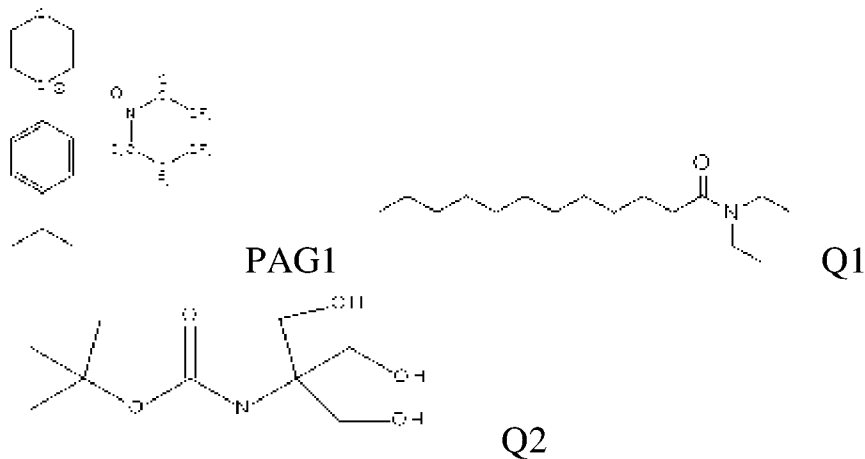
【0150】 添加劑 (A1) 係 γ -甲基癸內酯。表面活性劑 (SLA) 係POLYFOX PF-656 (歐諾瓦解決方案公司 (Omnova Solutions Inc.))。

【0151】 聚合物 (P1) 具有以下結構：



其中基於100 mol%總重複單元，a係64.2 mol%，b係5.1 mol%，c係24.3 mol%，d係24.3 mol%。聚合物1具有21 kDa的 M_w 和1.69的PDI。

【0152】 光酸產生劑 (PAG1)、淬滅劑 (Q1) 和淬滅劑 (Q2) 的結構如下：



【0153】 感光速度.使用TEL Mark 8軌道 (東京電子公司 (Tokyo Electron)) 在200 mm矽晶圓上進行KrF對比度和光刻評估。將矽晶圓用HMDS塗底 (125°C 持續60秒)，並且然後用實例1或對比實例1的光阻劑組成物旋塗。將塗覆的晶圓在150°C下烘烤200秒以提供具有約15 μm 的膜厚度的光阻劑層。然後使用

ASML300 KrF步進式光刻機 (stepper)，藉由使用0.6 NA/0.65 σ 的數值孔徑，並且沒有掩模，將光阻劑塗覆的晶圓暴露於KrF輻射 (248 nm)。將經暴露的晶圓在110°C下進行暴露後烘烤持續120秒，並且使用0.26 N的四甲基氫氧化銨 (TMAH) 溶液 (杜邦電子與成像公司) 顯影120秒以形成抗蝕劑圖案。使用F50-UVX膜測繪系統 (Filmetrics) 測量不同曝光劑量 (mJ/cm²) 下的剩餘光阻劑層厚度 (μm)。藉由繪製剩餘膜厚度作為曝光劑量的函數來評估數據，以獲得KrF正色調對比度曲線。對比度曲線用於確定清除劑量 (E_0)，該劑量係完全清除膜所需的最小劑量。

【0154】 每種配製物的 E_0 值示於表2中。

[表2]

	添加劑	E_0 (mJ/cm ²)
對比實例1	--	28
實例1	A1 (10%)	16

【0155】 如藉由表2所示的數據所證明的，本發明之添加劑提高了實例1的光阻劑組成物的 E_0 清除劑量。因此，與使用對比實例1時的感光速度相比，本發明之實例1實現了更快的感光速度。

【0156】 分層.將200 mm矽晶圓用HMDS塗底 (125°C持續60秒)，並且用實例1或對比實例1的光阻劑組成物旋塗。將晶圓在150°C下烘烤200秒以提供具有15 μm 的厚度的膜。然後使用帶有使用0.6 NA/0.65 σ 的二元掩模的ES4步進式光刻機 (佳能公司 (Cannon)) 將光阻劑塗覆的晶圓暴露於248 nm輻射。將經暴露的晶圓在110°C下進行暴露後烘烤持續120秒，並且然後使用0.26 N的TMAH溶液顯影120秒。使用在15 kV下操作的AMRAY4200掃描電子顯微鏡 (科磊公司

(KLA-Tencor)) 獲得孤立線條圖案的截面圖像。自上而下的圖像顯示，實例1的 γ -甲基-癸內酯添加劑改善了用於KrF圖案化的厚光阻劑的黏附性能。

實例2和對比實例2

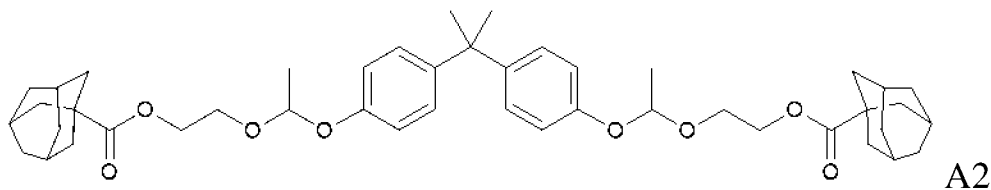
【0157】 藉由組合如表3中所示的組分製備實例2和對比實例2的光阻劑組成物，其中量以基於光阻劑組成物的總非溶劑組分的100 wt% (即總固體的100 wt%) 的重量百分比 (wt%) 表示。光阻劑組成物係在重量比為60:40的PGMEA和PGME的溶劑混合物中製備的。

[表3]

	聚合物	PAG	淬滅劑	添加劑	表面活性劑
對比實例2 (37.3%總固體)	P1 (85.992%)	PAG1 (1.092%)	Q1 (0.00922%) Q2 (0.00799%)	A2 (12.899%)	SLA (0.050%)
實例2 (37.3%總固體)	P1 (85.992%)	PAG1 (1.092%)	Q1 (0.00922%) Q2 (0.00799%)	A3 (12.899%)	SLA (0.050%)

【0158】 P1、PAG1、Q1、Q2和SLA的結構與以上所定義的相同。

【0159】 添加劑 (A2) 和 (A3) 具有以下結構：



【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種光阻劑組成物，其包含：

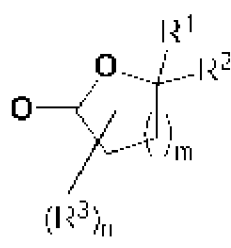
聚合物；

光酸產生劑；

包含作為內酯環的成環原子的三級碳原子的添加劑；以及

溶劑。

【請求項2】 如請求項1所述之光阻劑組成物，其中，該添加劑具有式 (1)：



其中，在式 (1) 中，

R^1 和 R^2 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基；

R^1 和 R^2 中的每個視需要進一步包括作為其結構的一部分的選自-O-、-C(O)-、-S-、-S(O)₂-、和-N(R^{1a})-的一個或多個基團，其中 R^{1a} 係氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基；

每個 R^3 獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基；

每個 R^3 視需要進一步包括作為其結構的一部分的選自-O-、-C(O)-、-S-、-S(O)₂-、和-N(R^{2a})-的一個或多個基團，其中 R^{2a} 係氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基；

R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何兩個一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環；

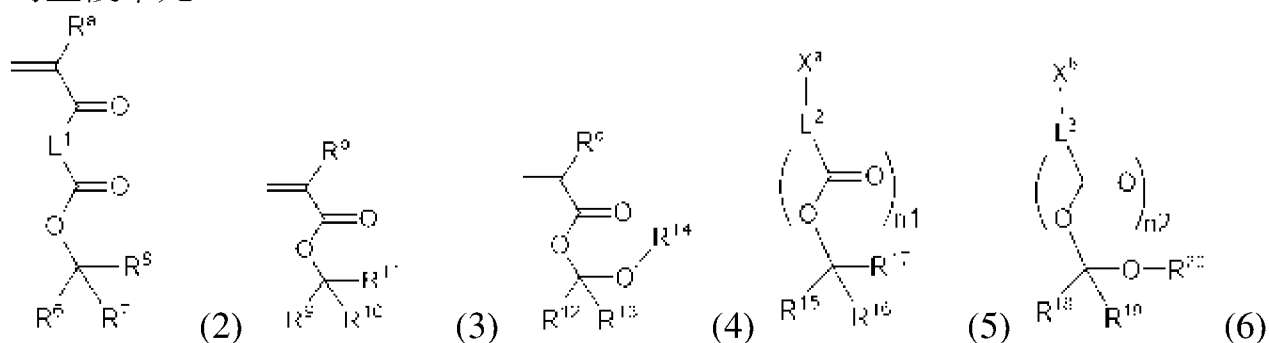
當 n 係2或更大時，任何兩個 R^3 基團一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環；

m 係1至5的整數；並且

n 係0至 $2(m + 1)$ 的整數。

【請求項3】如請求項1或2所述之光阻劑組成物，其中，該添加劑具有大於或等於 200°C 的沸點。

【請求項4】如請求項1至3中任一項所述之光阻劑組成物，其中，該聚合物包含衍生自由式(2)、(3)、(4)、(5)或(6)中的一種或多種表示的單體的酸不穩定的重複單元：



其中，在式(2)至(6)中，

R^a 至 R^c 各自獨立地是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基；

L^1 係二價連接基團；

R^d 至 R^q 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烯基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基，其中 R^d 至 R^q 中的每個視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

其前提係 R^6 至 R^8 中不超過一個係氫，並且其前提係當 R^6 至 R^8 中一個係氫時， R^6 至 R^8 中的其他至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基；並且其前提係 R^9 至 R^{11} 中不超過一個係氫，並且其前提係當 R^9 至 R^{11} 中一個係氫時， R^9 至 R^{11} 中的其他至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基；

R^6 至 R^8 中的任何兩個一起視需要形成環，其中該環視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，並且其中該環係取代或未取代的；

R^9 至 R^{11} 中的任何兩個一起視需要形成環，其中該環視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，並且其中該環係取代或未取代的；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基，其中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 和 R^{19} 中的每個視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

R^{14} 係取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基，其中 R^{14} 視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

R^{12} 至 R^{14} 中的任何兩個一起視需要形成環，其中該環視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，並且其中該環係取代或未取代的；

R^{15} 至 R^{17} 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基，其中 R^{15} 至 R^{17} 中的每個視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

其前提係 R^{15} 至 R^{17} 中不超過一個係氫，並且其前提係當 R^{15} 至 R^{17} 中一個係氫時， R^{15} 至 R^{17} 中的其他至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基；

R^{15} 至 R^{17} 中的任何兩個一起視需要形成環，其中該環視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，並且其中該環係取代的或未取代的；

R^{20} 係取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基，其中 R^{20} 視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

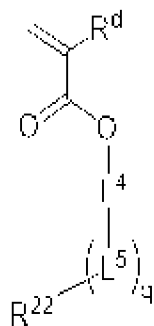
R^{18} 至 R^{20} 中的任何兩個一起視需要形成環，其中該環視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，並且其中該環係取代或未取代的；

X^a 和 X^b 各自獨立地是選自降莖基或乙烯基的可聚合的基團；

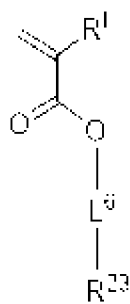
n_1 和 n_2 各自獨立地是0或1；並且

L^2 和 L^3 各自獨立地是單鍵或二價連接基團，其前提係當 X^a 係乙烯基時， L^2 不是單鍵，並且其前提係當 X^b 係乙烯基時， L^3 不是單鍵。

【請求項5】如請求項1至4中任一項所述之光阻劑組成物，其中，該聚合物包含衍生自具有式(7)或(8)的一種或多種單體的重複單元



(7)



(8)

其中，在式(7)和(8)中，

R^d 和 R^f 各自獨立地是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基；

L^4 和 L^6 各自獨立地是單鍵或二價連接基團；

L⁵係二價連接基團；

q係0或1；

R²²係包括一個或多個雜原子的取代或未取代的有機基團；並且

R²³係含取代或未取代的C₄₋₂₀內酯的基團或含取代或未取代的C₄₋₂₀磺內酯的基團。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項所述之光阻劑組成物，其中，

該聚合物包括包含光酸產生劑的重複單元，

該光酸產生劑係非聚合化合物，或者

該聚合物包括包含第一光酸產生劑和第二光酸產生劑的重複單元，該第二光酸產生劑係非聚合化合物。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項所述之光阻劑組成物，其進一步包含：
可光分解的淬滅劑或鹼性淬滅劑。

【請求項8】 一種用於形成圖案之方法，該方法包括：

將如請求項1至7中任一項所述之光阻劑組成物的層施加在基底上，以提供光阻劑組成物層；

將該光阻劑組成物層以圖案方式暴露於活化輻射，以提供暴露的光阻劑組成物層；以及

使該暴露的光阻劑組成物層顯影，以提供該圖案。

【請求項9】 如請求項8所述之方法，其中，該活化輻射具有248 nm的波長。

【請求項10】 如請求項8或9所述之方法，其中，該光阻劑組成物層具有大於5微米的厚度。